FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

131. BAND

VIERTES HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1950

Z.anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40599

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 322070

Vertriebsvertretungen im Ausland:

Schweiz	— Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel
Frankreich	— Lange, Maxwell & Springer S.A., 24, Rue des Ecoles, Paris V^e^
England, U.S.A. und übriges Ausland	— Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 131 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 4

Originalabhandlungen.

Seite

Schleicher, Alwin, Über den inneren Widerstand bei Neutralisationstitrationen. Mit 1 Textabbildung 245

Geilmann, Wilhelm, und **Hansheinrich Isermeyer,** Die mikrochemische Flammenanalyse. Mit 1 Textabbildung 249

Rahn, Hans-Jürgen, Über den qualitativen Nachweis von Cadmium neben Kupfer mit Hilfe von Kaliumxanthogenat 263

Norwitz, George, Elektrolytische Bestimmung des Zinns 266

Norwitz, George, und **Irwin Norwitz,** Colorimetrische Bestimmung des Eisens in Manganbronze 268

Mager, Dora, Über eine neue Methode zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Phosphaten 270

Cruse, K., und **R. Mittag,** Die colorimetrische Bestimmung und chromatographische Trennung von sym. Trinitrobenzol und m-Dinitrobenzol. Mit 2 Textabbildungen 273

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Institut
der Technischen Hochschule Aachen.

Über den inneren Widerstand bei Neutralisationstitrationen.

Von

ALWIN SCHLEICHER.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 22. Mai 1950.)

Einleitung.

Bei der Beurteilung von Neutralisationstitrationen begnügt man sich im allgemeinen mit der Angabe der Genauigkeit derselben in Prozent der erfaßten Wasserstoff-Ionen. So berechnet J. M. KOLTHOFF[1] den Titrierfehler bei der Verwendung verschiedener Farbstoffindikatoren und zwar nach einer weiter unten noch zu behandelnden Formel. Er gibt den Titrierexponenten und die zulässige Säure-Basen-Konstante an, wenn auf $\pm 0{,}2\%$ genau titriert werden soll. G. CHARLOT[2] stellt in Tabellen die p_H-Werte fest, auf die man titrieren muß, wenn man bei den verschiedenen Normalitäten auf $\pm 1{,}0$ oder $\pm 0{,}2\%$ genau auskommen will. Man ist so für die einfachen praktischen Fälle mit genügend Zahlenangaben versehen, aber man gewinnt dabei nicht einen Einblick in die treibenden und hemmenden Momente, welche die Neutralisationsvorgänge beherrschen.

Verfasser hat in früheren Arbeiten solche Momente bei Redox-Vorgängen in heterogenen Systemen, bei den Metallfällungen, aufgesucht und hat ihre Wirkung in ihrer Gesamtheit als den inneren Widerstand bezeichnet und berechnet[3]. Ausgehend von der Anschauung, daß auch die bei den homogenen Systemen sich abspielenden Vorgänge als galvanische behandelt werden können, ist er zu den folgenden Versuchen gelangt.

Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Jede Neutralisation ist mit einer Volumvermehrung und Temperatursteigerung durch die auftretende Neutralisationswärme verbunden. Es

[1] KOLTHOFF, J. M., u. V. A. STENGER: Volumetric analysis. I, New York 1942, pag. 146.

[2] CHARLOT, G., u. D. BÉZIER: Méthodes modernes d'analyse quantitative minerale, Paris 1949, pag. 23.

[3] SCHLEICHER, A.: Über den Fällungswiderstand bei elektroanalytischen Bestimmungen; diese Z. 128, 381 (1948).

liegt somit nahe, ihre Wirkungen durch Vergrößerung dieser Faktoren zur Geltung zu bringen, um sie auf diese Weise zu messen. Dies sollte nicht nur bei den starken Mineralsäuren sondern auch bei den schwach dissoziierten organischen Säuren erfolgen, um auch einen chemischen Faktor einzubeziehen. In Versuchen zusammen mit Karla Helfmeyer[1] wurden also starke und schwache Säuren in großer Verdünnung und bei Temperaturen bis zu 100° C mit Lauge gleicher Stärke (0,1 n-NaOH)

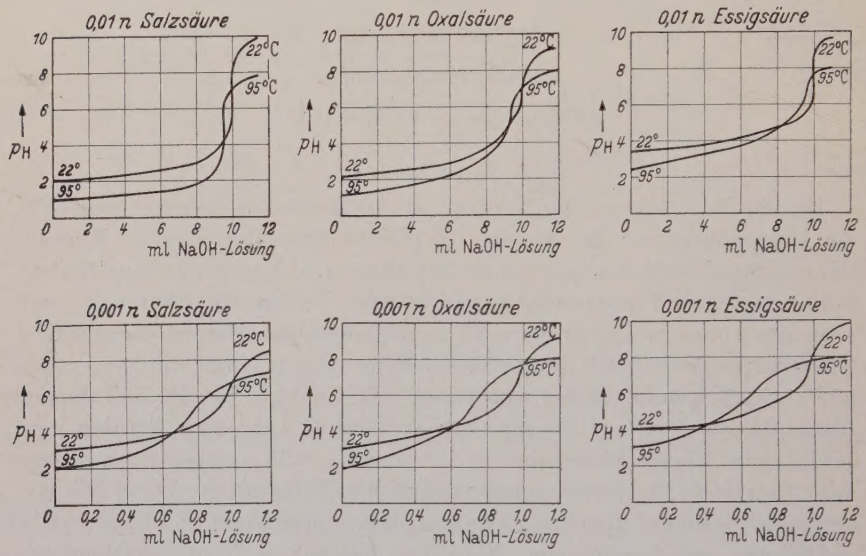


Abb. 1.

titriert, wobei als Indikatoren sowohl die in diesen Fällen zulässigen Farbstoffe, wie auch die Wasserstoffelektrode dienten. Vorgelegt wurden jeweils 100 ml Säure. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf eine eventuell auftretende beobachtbare oder gar meßbare Verzögerung gerichtet, wie sie bei den erwähnten Metallfällungen beobachtet wird. Es ließ sich aber eine solche nicht feststellen, es sei denn bei der Indikation durch die Wasserstoffelektrode, wie dies bekannt ist. Es tritt jedoch eine meßbare Senkung und Verlagerung der p_H-Werte auf, wie dies die Kurven der Abb. 1 und die folgende Tab. 1 zeigen.

Betrachtet man den Vorgang: $H_3O^+ + OH^- = 2\ H_2O$ als die treibende Kraft, so tritt eine Temperaturerhöhung von 22 auf 95° ihr entgegen und bewirkt durch Erhöhung der Dissoziationskonstante eine Verminderung der p_H-Werte um eine Einheit. Gleichzeitig tritt aber auch eine Verlagerung zu kleineren Verbrauchswerten an Lauge ein, d. h. der Titrierfehler T.F. steigt zu meßbaren Werten an.

[1] Dissertation Aachen 1950.

Der Titrierfehler ist nach KOLTHOFF[1] aus dem Verhältnis der Äquivalente H˙ am Ende und zu Beginn der Titration zu errechnen. Die Formel für ihn lautet:

$$\text{T.F.} = \frac{a \cdot v}{n \cdot V} \text{ bzw. } \frac{a \cdot v}{n \cdot V} \%,$$

worin a die Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlag des Indikators bzw. dem Wendepunkt der Kurve, n die Normalität der vorgelegten Säure,

Tabelle 1.

°C	0.01 n Salzsäure		0,01 n Oxalsäure-Lösung		0,01 n Essigsäure	
	pH		pH		pH	
22	2,0	7,0	2,2	7,2	3,4	8,4
95	1,0	6,0	1,2	6,2	2,4	7,4
Δ pH	5,0		5,0		5,0	
T.F.%	— 2		— 2		— 2	

°C	0,001 n Salzsäure		0,001 n Oxalsäurelösung		0,001 n Essigsäure	
	pH		pH		pH	
22	3,0	7,0	2,7	6,7	3,9	7,9
95	2,0	6,0	1,7	5,7	2,9	6,9
Δ pH	4,0		4,0		4,0	
T.F.%	— 25		— 30		— 25	

v das Lösungsvolumen am Ende und V dasselbe zu Beginn der Titration bedeuten. Man kann diesen Quotienten auch als das Produkt aus zwei Quotienten betrachten, von welchen der erste das Konzentrationsgefälle an H˙ und der letzte die Volumvermehrung bezeichnen. Letzterer ist im vorliegenden Falle nahezu gleich 1 (1,1 bzw. 1,01), so daß der Titrierfehler im wesentlichen durch den ersteren Faktor bestimmt ist. Drückt man diesen durch den negativen Logarithmus der H˙-Konzentration aus, so ist:

$$-\log \text{T.F.} = \Delta \text{pH} - \log \text{Volumenvermehrung}.$$

Der letztere Addent ist bei den vorliegenden Versuchen eine konstante Größe von geringem Wert, während sich pH bei einer zehnfachen Verdünnung um eine Einheit verringert. Es ergibt sich also, daß der Titrierfehler um so kleiner ist, je größer Δ pH, und um so größer, je kleiner dieser Wert.

Da der Titrierfehler in Prozent gleich der Differenz der erfaßten, neutralisierten Säureprozente gegen 100 ist, kann man ihn ebenso berechnen und graphisch darstellen wie es KOLTHOFF[2] für das Fortschreiten des

[1] l. c. pag 146.
[2] l. c. pag. 50 u. f.

Neutralisationsvorganges getan hat. Die dabei erhaltene Kurve ist genau die gleiche, sie gilt für die erfaßte wie auch die nicht erfaßte Menge.

Der innere Widerstand.

Was lehren nun diese Versuche für den inneren Widerstand? Er beträgt[1]:

$$W_i = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta I} \text{ bzw. } = \frac{\Delta p_H \cdot t}{\Delta g}.$$

Da man hier keinen Zeitverbrauch feststellen kann, läßt sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit nicht messend verfolgen[2]. Sie ist jedenfalls außerordentlich groß und somit der Zeitverbrauch ebenso klein. Ist aber deshalb kein innerer Widerstand vorhanden? Größenordnungsmäßig ist er jedenfalls ebenso klein wie der Zeitverbrauch, aber seine Änderung läßt sich aus der Beziehung:

$$W_i = \frac{\Delta p_H}{\Delta g}$$

verfolgen. Es folgt daraus, daß bei kleinem Δp_H und großem Δg, wie dies bei allen Titrationen in den ersten Momenten der Fall ist, W_i nur klein ist. Je mehr sich aber die Titration ihrem Ende nähert, um so größer wird Δp_H und um so kleiner Δg, d. h. der Widerstand steigt an. Sein Maximalwert bedeutet das Ende des Vorganges.

Vergleicht man den Kurvenverlauf bei den drei herangezogenen Säuren so sieht man, daß abgesehen von den höheren Eingangs-p_H-Werten auch der Anstieg der Kurven der schwächeren Säuren früher einsetzt als bei der starken Mineralsäure, hier also ein weiteres Widerstandsmoment hinzutritt, das nun chemisch bedingt ist. Seine Ursache ist in dem protolytischen Vorgang zu sehen, der mit den durch ihn entstehenden Anionenbasen den Neutralisationsendpunkt zu höheren p_H-Werten drängt.

Es ergibt sich daraus, daß jede Neutralisationstitration die verzögernden Faktoren in sich trägt und mit einem Titrierfehler behaftet ist, den zu vermeiden oder auf einem Minimalwert zu halten der Kunst des Analytikers überlassen ist.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der innere Widerstand einer Neutralisationsreaktion unmeßbar klein ist, daß sich aber seine Veränderung an den wachsenden Werten des Differenzquotienten bei der elektrometrischen Durchführung der Titration verfolgen läßt.

[1] Die Formel wird in der demnächst in dieser Zeitschrift **131**, 325 (1950) erscheinenden Abhandlung „Über Arbeit und Leistung analytischer Methoden" begründet.

[2] Die Grenzwerte $t = o$ und $t = \infty$ kommen nicht in Betracht.

Prof. Dr. A. Schleicher, Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 57.

Aus der Abteilung für spezielle analytische Chemie
der Technischen Hochschule Hannover.

Die mikrochemische Flammenanalyse.

Von
WILHELM GEILMANN und HANSHEINRICH ISERMEYER.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 25. Mai 1950.)

Wird R. BUNSENS klassische Flammenanalyse[1] im Mikromaßstabe durchgeführt, und verwendet man zur Erkennung der Elemente in den Beschlägen mikrochemische Nachweisverfahren, so läßt sich ein schnell durchführbares und empfindliches Analysenverfahren entwickeln, nach dem etwa 20 Elemente erkennbar sind.

In erster Linie werden die durch Erhitzen in der Flamme und Auffangen an einem Reagensglas erzielten Metall- und Oxydbeschläge verwandt. Brauchbar, wenn auch weniger empfindlich sind Halogenidbeschläge, die beim Erhitzen der reinen Halogenverbindungen entstehen oder die nach dem Vorschlage von VORTMANN[2] durch Zusammenschmelzen mit Alkalihalogeniden aus der Borsäure-, Borax- oder Phosphorsalzperle erzeugt werden.

Die Empfindlichkeit und Sicherheit des Verfahrens ist durch die mikrochemische Prüfung der Beschläge bedingt, die selbst bei nicht wahrnehmbaren Anflügen positive Reaktionen und die Erkennung mehrerer Stoffe nebeneinander ermöglichen.

Zum Erhitzen der Probe dient eine 20—25 mm hohe, schmale und scharfe Flamme, die im oberen Teil noch einen schwach leuchtenden Teil zeigt, und die erhalten wird, wenn Leuchtgas[3] aus einer Lötrohrspitze brennt.

Der Reduktionsraum der Flamme liegt in der Spitze des inneren Flammenkegels, der Oxydationsraum etwa 3 mm höher, am Saume der noch sichtbaren Flamme.

Ein leicht herstellbarer Brenner wird aus einem gewöhnlichen Teclubrenner mit Gasreduzierschraube erhalten, in dem man das äußere

---

[1] BUNSEN, R.: Flammenreaktionen. Annal. d. Chem. u. Pharm. **183**, 3 (1866).

[2] VORTMANN: Qualitative chemische Analyse anorganischer Stoffe mit einfachsten Hilfsmitteln. Berlin 1933.

[3] Wird mit dem zur Verfügung stehenden Heizgas keine genügend reduzierende Flamme erhalten, so leitet man es über eine zwischen Watte festgelegte Schicht körnigen Naphthalins, das sich in einem 15 mm weiten, 10—20 cm langen Gasrohr befindet.

Brennerrohr und die Düse abschraubt und letztere durch eine der üblichen Lötrohrspitzen ersetzt. Bei einem Gasdruck von rund 65 mm Wassersäule erhält man eine 35—40 mm hohe Flamme, die durch die Regulierschraube einzuregeln ist.

Zum häufigen Gebrauch empfiehlt sich die Anfertigung eines besonderen Erhitzungsstativs, an dem Brenner, Glas- und Fadenhalter verschiebbar angebracht sind (vgl. Abb. 1).

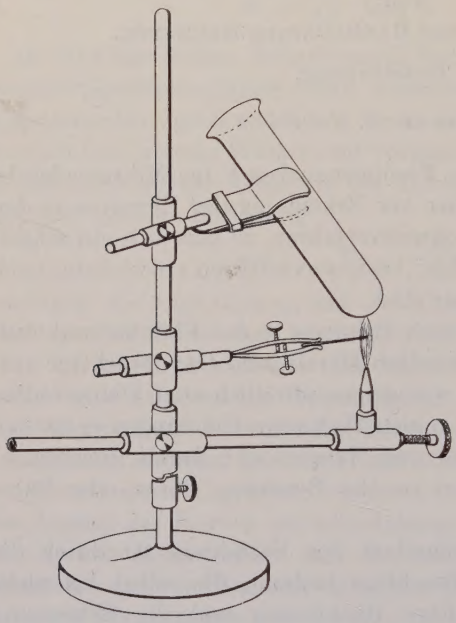


Abb. 1. Apparat zur Erzeugung von Metall- und Oxydbeschlägen.

Der Brenner ist seitlich ausschwenkbar und wird durch zwei Rasten in seiner Bewegung begrenzt, so daß er beim Einschwenken sofort die richtige Stellung zum Reagensglas und Faden einnimmt.

Zum Auffangen der Beschläge dient ein Reagensglas aus Geräteglas oder Quarz von 16 mm Weite und 160 mm Länge, das zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt, schräg so eingespannt wird, daß die gerade noch sichtbare Flammenspitze das Glas am Übergang des zylindrischen Teiles zur Bodenkuppe trifft. Bei richtiger Stellung entstehen scharf begrenzte Beschläge von 2—3 mm Durchmesser[1].

Zum Einführen der Proben in die Flamme dienen Asbestfäden[2] von 2—3 cm Länge und 0,3—0,5 mm Stärke. Sie lassen sich leicht aus einer Asbestschnur abspalten und werden nach schwachem Anfeuchten zwischen den Fingern fest verdrillt. Wichtig ist die Verwendung eines reinen, hinreichend schwer schmelzbaren Fasermaterials. Dünne Platindrähte sind wegen ihrer starken Wärmeableitung und leichten Zerstörbarkeit weniger geeignet, Magnesiastäbe sind unbrauchbar.

Die Asbestfäden werden zwischen Daumen und Zeigefinger oder mit einer selbstklammernden Pinzette[3] gehalten. Nach Abschneiden der

[1] Weniger geeignet ist eine Porzellanschale oder ein Porzellandeckel, von denen sich die Beschläge schlechter ablösen lassen und die sich örtlich schneller erhitzen.

[2] Entsprechend dem Vorschlag von R. Bunsen.

[3] Sehr geeignet und preiswert sind die in der Radiotechnik gebräuchlichen „Krokodilklemmen“ zum Halten der Fäden.

beim Verdrillen des Fadens entstehenden feinen Spitze können 3—5 mg der fein zerriebenen Probe mit ihm aufgenommen werden. Leicht abfallendes Material nimmt man mit einem schwach angefeuchteten Faden auf und trocknet am Rande der Flamme, ehe die Probe in die Flamme geführt wird.

Eine Erhitzungsdauer von 30 sec genügt, um 0,1—0,2 mg der in Betracht kommenden Elemente zu verdampfen.

Die am leichtesten flüchtigen Elemente sind bereits innerhalb von 15 sec verdampft, während bei Te, Zn, Cd und Sb noch weitere 15 sec erforderlich sind, um die letzten Reste zu verdampfen. Pb-Bi-Tl und Sn verlangen etwa 30 sec. Wechselt man nach 30 sec das Reagensglas, so erhält man nur Beschläge, wenn sehr große Mengen eines flüchtigen Stoffes vorhanden sind, die jetzt entstehenden Beschläge sind praktisch bedeutungslos, da die zum Nachweis erforderlichen Mengen bereits innerhalb der ersten Sekunden verdampft sind.

Ist nur eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Stoffes zu erwarten, so ist seine Anreicherung durch mehrfache Wiederholung der Sublimation mit jeweils frischer Probe an das gleiche Reagensglas zu erreichen. Diese wiederholte Sublimation ist zweckmäßiger als der Versuch, durch einmaliges Erhitzen einer größeren Probemenge zum gleichen Erfolg zu kommen.

Fraktionierte Verdampfung, etwa in der Weise durchgeführt, daß von 10 zu 10 sec die Auffangstelle des Sublimates durch Verschieben des Reagensglases gewechselt wird, ermöglicht eine Anreicherung der leichter flüchtigen Stoffe in den ersten und der schwerer flüchtigen in den späteren Beschlägen. Diese Trennungen sind sehr unvollständig, da in der heißen Flamme der Temperaturanstieg innerhalb der kleinen Proben so rasch erfolgt, daß auch die schwerer flüchtigen Stoffe bereits in den ersten Beschlägen auftreten.

Im übrigen sind sie nur bei extremen Mischungsverhältnissen erforderlich und werden besser im Glührohr vorgenommen. Soll beispielsweise ein nahezu reines As_2O_3, As oder HgS auf schwerer flüchtige Begleitstoffe geprüft werden, so erhitzt man 0,05 bis 0,1 g im Glührohr passender Weite und sublimiert bei möglichst tiefer Temperatur die Hauptmenge fort. Der hinterbliebene schwerer flüchtige Teil wird dann herausgenommen und in der Flamme geprüft. Um ihn leicht verarbeiten zu können, vor allem bei geringen Mengen, mischt man von Anfang an einige mg Bariumsulfates, Aluminiumoxydes oder eines anderen indifferenten Stoffes zu. Hierauf verteilt sich der geringe Rückstand und läßt sich leichter handhaben.

Soll umgekehrt auf geringste Mengen eines leicht flüchtigen Stoffes gefahndet werden, z. B. auf Spuren HgS neben ZnS, so sublimiert man ersteres im Glührohr, u. U. ausgezogenem Glührohr, bei niederer Temperatur heraus und prüft das entstandene Sublimat mikrochemisch.

Die Erzeugung der Metall- und Oxydbeschläge.

Zunächst wird das mit kaltem Wasser beschickte Reagensglas in richtiger Stellung zum Brenner eingespannt, aber der Brenner sofort zur Seite gezogen, um das Glas nicht unnötig zu erwärmen. Dann nimmt man die Probe mit dem Asbestfaden auf und führt sie in den Oxydations- bzw. Reduktionsraum des wieder unter das Glas gebrachten Brenners. Die Probe wird 20—30 sec erhitzt und gleichzeitig auf das Auftreten von Flammenfärbungen, die oft nacheinander erscheinen, geachtet. Dann wird der Brenner entfernt, damit ein weiteres Erhitzen des Glases unterbleibt.

Einerlei ob ein sichtbarer Beschlag am Glase zu beobachten ist oder nicht, wird die Kuppe des Glases mit dem geeigneten Lösungsmittel behandelt und die Lösung mikrochemisch geprüft.

Die Erzeugung der Halogenidbeschläge.

An der Öse eines dünnen Platindrahtes von 0,1—0,2 mm Stärke wird eine Borsäureperle[1] von 2—3 mm Durchmesser erschmolzen und durch oxydierendes Erhitzen die Probe in ihr aufgelöst. Nach dem Durchschmelzen wird an der heißen Perle ein Körnchen Alkalihalogenid angeschmolzen. Anschließend wird die Perle im Oxydationsraum der Flamme erhitzt und das verflüchtigte Halogenid wie bei der Gewinnung des Oxydbeschlages am Reagensglas aufgefangen, wozu eine Erhitzungszeit von ½ min ausreicht. Es tritt gleichzeitig eine Verflüchtigung des eingeschmolzenen Alkalihalogenides auf, das einen weißen Belag bildet, in dem geringere Mengen verflüchtigter Metallhalogenide nur mikrochemisch erfaßbar sind.

Verhalten der einzelnen Elemente.

1. *Antimon.*

Der schwarze Metallbeschlag zeigt braunen Anflug und ist bei 25 γ Sb und mehr deutlich, während der weiße Oxydbeschlag erst bei wesentlich größeren Mengen hervortritt.

Durch mikrochemische Prüfung sind 0,6—1 γ Sb erfaßbar. Die Halogenidbeschläge sind wesentlich unempfindlicher. Wichtig ist der aus der Borsäureperle durch Erhitzen mit KJ zu erhaltende gelbe Jodidbeschlag, bei dem bei mikrochemischer Prüfung noch 6—8 γ Sb erkennbar sind.

Arsen vermindert die Empfindlichkeit des Sb-Nachweises ganz allgemein, so daß seine weitgehende Entfernung durch Erhitzen im Glührohr zu empfehlen ist.

2. *Arsen.*

Der schwarze bis braunschwarze Metallbeschlag ist bei mehr als 40 γ As deutlich, während der weiße Oxydbeschlag erst bei mehr als 100 γ sichtbar wird.

[1] Die Borsäureperle ist allgemein verwendbar und der Borax- bzw. Phosphorsalzperle überlegen. Auch aus der Borax- bzw. Phosphorsalzperle sind in gleicher Weise Halogenidbeschläge zu erhalten, jedoch zeigen sich bei einzelnen Elementen merkliche Unterschiede, die Vortmann anführt.

In beiden Fällen sind bei unsichtbaren Beschlägen 0,5—1 γ As mikrochemisch erkennbar.

Arsenate ergeben beim Erhitzen im Reduktionsraum As-Beschläge.

Die Halogenbeschläge sind nur bei größeren Arsenmengen zu erhalten und für den Nachweis bedeutungslos. Am geeignetsten ist das Jodid, das bei 8 γ As als gelber Beschlag sichtbar ist.

3. *Blei.*

Metallbeschlag schwarz mit braunem Saum, Oxydbeschlag gelb; beide sind erst mit mehr als 40 γ Pb wahrnehmbar. Der mikrochemische Nachweis als $K_2CuPb(NO_2)_6$ spricht bereits mit 0,5—1 γ Pb an.

$PbSO_4$ ergibt ohne weiteres einen Pb-Beschlag, so daß 0,01% Pb in 5 mg $BaSO_4$ erkennbar sind.

Pb ist aus der Perle als Chlorid, Bromid oder Jodid zu verflüchtigen und mikrochemisch erfaßbar. Grenze 2—3 γ Pb.

Bei größerem Bleigehalt kann der gelbe Jodidbeschlag deutlich sein.

4. *Cadmium.*

Bei 50 γ Cd treten der schwarze Metallbeschlag mit braunem Saum oder der braune Oxydbeschlag auf, mikrochemisch sind 1—2 γ Cd als Rubidiumdoppelchlorid erkennbar.

Die Halogenidbeschläge sind weiß, oft mit bräunlichem Rand, aber im gleichzeitig aufgedampften Alkalihalogenid kaum sichtbar, mikrochemisch sind jedoch 4—5 γ Cd noch zu erfassen.

5. *Germanium.*

Eine Verflüchtigung tritt nur bei oxydierendem Erhitzen auf; es erscheint bei mehr als 30 γ Ge der schwarz-braune GeO-Beschlag, wenn sich die Auffangfläche 5 mm oberhalb der Probe befindet; bei größerem Abstand (8—10 mm) erscheint der weiße GeO_2-Beschlag, der sich schlecht kondensiert und erst bei mehr als 120 γ Ge erkennbar ist. Die geringste mikrochemisch erfaßbare Ge-Menge liegt bei 2—3 γ.

Die Verflüchtigung in Form der Halogenverbindungen ist für den Nachweis zu unempfindlich, da sie zu schlecht kondensieren. Für größere Mengen ist das Jodid brauchbar.

6. *Indium.*

Bei 40 γ In tritt ein schwarzer Metallbeschlag mit braunem Anflug hervor, während der gelbe Oxydbeschlag erst bei mehr als 100 γ deutlich ist. Bei mehr als 3 γ In färbt sich die Flamme gleichzeitig violett. Die Grenze des mikrochemischen Nachweises liegt bei 3—5 γ.

Der Jodidbeschlag ist braungelb, der Bromidbeschlag gelblich, der Chloridbeschlag weiß. Bromid und Chlorid sind im Alkalihalogenidanflug kaum sichtbar, während 150 γ Indium den Jodidbeschlag deutlich liefern. Die mikrochemische Prüfung des Halogenidbeschlages läßt noch 5 γ In erfassen.

7. *Kupfer.*

Oxyd- und Metallbeschläge sind nicht zu erhalten, dagegen die Halogenidbeschläge aus der Borsäureperle, die zwar kaum sichtbar sind, aber bereits mit 5 γ Cu starke Mikroreaktionen liefern. Die Flammenfärbung wird erst bei mehr als 5 γ Cu deutlich.

8. *Molybdän.*

Ein Metallbeschlag tritt nicht auf, ebenfalls kein Beschlag, wenn im Reduktionsraum der Flamme erhitzt wird. Der Oxydbeschlag ist beim oxydierenden

Erhitzen zu erhalten. 100 γ Mo liefern einen gelblichen, oft auch bläulichen bzw. grünlichen Oxydbeschlag. Die geringste als Xanthogenat erkennbare Molybdänmenge liegt bei 5—8 γ.

Aus der Perle werden durch Alkalihalogenide stets die Oxydbeschläge erhalten.

9. *Nickel.*

Metall- und Oxydbeschläge sind nicht zu erhalten, der Halogenidbeschlag aber aus der Borsäureperle. Der Beschlag ist grünlich-weiß, jedoch erst bei mehr als 50 γ Nickel wahrnehmbar, während mikrochemisch bereits 2—3 γ Nickel ansprechen.

Kobalt gibt keinen Halogenidbeschlag aus der Perle, so daß Ni in den durch Co überfärbten Perlen leicht nachweisbar ist.

10. *Quecksilber.*

Bei Verdampfung von mehr als 30 γ tritt der schwarzgraue, aus feinen Tröpfchen bestehende Metallbeschlag auf, ein Oxydbeschlag ist nicht zu erhalten. Mikrochemisch sind Beschläge von 5 γ Hg erkennbar. Wegen der großen Flüchtigkeit sublimiert man nur 10 sec.

Aus den Perlen ist der Halogenidbeschlag nicht zu erhalten. Er entsteht stets, sobald Halogenide in der Probe vorhanden sind. Chlorid und Bromid sind grau-weiß, das Jodid ist gelb und wandelt sich in Rot um. Grenze des Nachweises 4—5 γ Hg.

Quecksilberverbindungen können ebenfalls als Beschläge auftreten; so schwarzes HgS oder HgSe, letzteres fast immer von rötlichem Se-Anflug begleitet. Diese Beschläge sind bei mehr als 50 γ sichtbar.

Zum sicheren Hg-Nachweis ist die Sublimationsprobe im ausgezogenen Rohr unter Zuschlag von Ferrum-red. vorzuziehen.

11. *Rhenium.*

Bei reduzierendem Erhitzen keine Beschläge, dagegen tritt in der Oxydationsflamme bei mehr als 50 γ Re ein gelber, ausgebreiteter Oxydbeschlag auf, der oft einen bläulichen Saum oder bläuliche Flecken zeigt. Grenze des mikrochemischen Nachweises als $RbReO_4$ 3—5 γ Re.

Glühbeständige Perrhenate ergeben aus der Borsäureperle den Oxydbeschlag.

Alkaliperrhenate können als weiße Anflüge verflüchtigt und mikrochemisch erkannt werden.

Halogenidbeschläge entstehen nicht.

12. *Silber.*

Metall- oder Oxydbeschläge sind nicht zu erhalten, nur eine Verflüchtigung als Halogenid ist möglich, die sowohl aus der Borsäureperle als aus den reinen Salzen eintritt. Die Beschläge sind weiß bis gelblich und erst bei mehr als 50 γ sichtbar, während mikrochemisch bereits 3—5 γ Ag erkennbar sind.

Der Bequemlichkeit des Nachweises halber verdampft man aus der Borsäureperle als AgCl durch Einschmelzen von RbCl.

Als Träger der Perle nimmt man einen zum Haken gebogenen stärkeren Quarzfaden, da Platindraht leicht zerstört wird.

13. *Selen.*

Der beim reduzierenden Erhitzen gebildete kirschrote, bei größeren Mengen schwarze Metallbeschlag mit rotem Saum wird erst bei mehr als 40 γ Se deutlich. Der weiße, an der Luft zerfließende Oxydbeschlag ist nur bei 100 γ Se und mehr erkennbar, trotzdem sind mikrochemisch 2—5 γ Se erfaßbar.

Aus der Perle wird kein Halogenidbeschlag erhalten, es entsteht ein Oxydbeschlag, oft mit rötlichem Anflug.

Bei Gegenwart leicht flüchtiger Selenverbindungen können auch Selenide oder Selenite zur Abscheidung kommen, z. B. HgSe, $HgSeO_3$, Tl_2Se u. a.

Beständige Selenide, Cu_2Se u. a. ergeben im Reduktionsfeuer keinen Se-Beschlag, wohl aber werden sie im Oxydationsfeuer zerlegt. Die Flamme färbt sich bläulich.

14. *Tellur.*

Metallbeschlag schwarz mit braunem Anflug, erst bei mehr als 30 γ sichtbar; Oxydbeschlag weiß bis gelblich und nur schwer zu erkennen.

Die Grenze des mikrochemischen Nachweises liegt bei 2—5 γ.

Aus der Borsäureperle entstehen keine Halogenidbeschläge.

15. *Thallium.*

Der Metallbeschlag ist schwarz, Anflug braun und erst bei mehr als 50 γ Tl sichtbar, der Oxydbeschlag ist gelblich-weiß, aber erst bei 100 γ sichtbar. Bei mehr als 5 γ Tl tritt die grüne Thalliumflamme auf. Mikrochemisch sind 1—2 γ Tl zu erkennen.

Die Halogenbeschläge sind leicht zu erhalten, aber erst bei mehr als 100 γ Tl deutlich erkennbar; der Chloridbeschlag ist weiß, der Bromidbeschlag gelblich und der Jodidbeschlag rötlichgelb bis rein gelb. Bei 6—8 γ Tl ist die mikrochemische Prüfung positiv.

16. *Wismut.*

Mit mehr als 20 γ Bi tritt beim Erhitzen im Reduktionsraum der schwarze Metallbeschlag mit braunem Anflug auf, während der gelblich-weiße Oxydbeschlag bei mehr als 100 γ Bi_2O_3 sichtbar wird. Mikrochemisch sind Sublimate von 0,5—1 γ Bi nachweisbar.

Die Halogenidbeschläge sind leicht zu erhalten. Besonders charakteristisch ist der braunrote Jodidbeschlag, während die weißen Chlorid- oder gelblichen Bromidbeschläge weniger hervortreten. 5 γ Bi sind mikrochemisch nachweisbar, wenn als Halogenid verflüchtigt.

17. *Zink.*

Ein schwarzer Metallbeschlag mit braunem Anflug tritt mit mehr als 60 γ Zink hervor, er ist meist von weißem Oxydsaum umgeben. Der Oxydbeschlag ist gelblich bis weiß und erst bei mehr als 100 γ deutlich. Mikrochemisch sind unsichtbare Beschläge von 1—2 γ Zn erfaßbar.

Die Halogenidbeschläge sind farblos, hygroskopisch und kaum wahrnehmbar, trotzdem geben die mit 3 γ Zn erhaltenen Anflüge bei mikrochemischer Prüfung positive Reaktionen.

18. *Zinn.*

Der Metallbeschlag ist schwarz mit braunem Anflug und mit mehr als 30 γ Sn bei höherer Temperatur zu erhalten. Oxydbeschlag ist weiß und schlecht zu erhalten. Die geringste, mikrochemisch als Beschlag nachweisbare Sn-Menge beträgt 1—2 γ.

Halogenidbeschläge bilden sich aus der Borsäureperle nicht.

Zum Zinn-Nachweis ist längeres Erhitzen auf höchste Temperatur erforderlich.

19. *Salzbeschläge.*

Bei der Prüfung technischer Präparate, Salzgemische und ähnlicher Stoffe können außer den aufgeführten Beschlägen solche von Salzen aller Art auftreten.

Diese Salzbeschläge sind meistens weiß mit bläulichem Anflug, oft aber auch durch beigemischte Oxyde verfärbt. Verflüchtigt werden Ammonsalze, Alkalihalogenide und Sulfate, meist verbunden mit Flammenfärbung. Auch Sublimate von Schwermetallsalzen können in Sonderfällen auftreten. Diese Salzbeschläge sind selten charakteristisch gefärbt und für die eigentliche Erkennung wenig geeignet, wenn nicht durch mikrochemische Reaktionen die Zusammensetzung ermittelt wird, was meistens leicht möglich sein wird.

Die mikrochemische Prüfung der Beschläge.

Sie erfolgt stets, auch dann, wenn kein Beschlag sichtbar ist. Auf den Beschlag bzw. die Stelle wo er zu erwarten war, gibt man ein Tröpfchen des geeigneten Lösungsmittels, verteilt es durch Drehen und Wenden des Glases und läßt es kurze Zeit einwirken. Dann wird der Tropfen auf den Objektträger übergeführt und das Glas mit etwas Wasser bzw. verdünntem Lösungsmittel nachgespült. Die vereinigten Tropfen werden eingeengt, um den Überschuß des Lösungsmittels zu beseitigen. Der Rückstand wird verteilt und auf die vermuteten Elemente geprüft.

Ob man zum Nachweis die klassischen mikrochemischen Krystallreaktionen oder neuere Farb- oder Tüpfelreaktionen heranzieht, ist einerlei; nur müssen die benutzten Nachweisverfahren eindeutig und frei von Störungen sein. Wir haben die besten Erfolge mit Krystallreaktionen erzielt, sind uns aber bewußt, daß sie eine besondere Erfahrung voraussetzen.

Zum Auflösen der Beschläge haben sich bewährt:

a) 20%ige Salpetersäure für Pb, Bi, Se, Te, Hg, Tl;

b) 20%ige Salzsäure für Zn, Cd, Sn;

c) 1 Vol. 20%ige Salzsäure + 1 Vol. 30%iges Wasserstoffperoxyd für Sb, Sn, Te, Se;

d) 1 Vol. Ammoniaklösung + 1 Vol. Wasserstoffperoxyd (20%ig) für As, As_2O_3, MoO_3, Re_2O_7, GeO;

e) Wasser + wenig Salz- oder Salpetersäure für alle Salzbeschläge einschließlich der Jodide.

f) konz. Salzsäure oder konz. Ammoniaklösung für AgCl.

Bei der praktischen Analyse werden oft mehrere Elemente in einem Beschlage auftreten und zu Störungen führen, wenn nicht durch passende Auswahl der Nachweisreaktion diese Schwierigkeiten eingeschränkt oder sogar in dem Sinne ausgenutzt sind, daß gleichzeitig mehrere Stoffe erkennbar sind. Diese Störungen sind nur in Ausnahmefällen so groß, daß mikrochemische Trennungsgänge erforderlich werden.

1. *Antimon.*

Es ist trotz der Störungsmöglichkeiten als Caesium-Antimonjodid ($Cs_3Sb_2J_9$) nachzuweisen. Störend wirkt vor allem Bi, das die gleiche Reaktion ergibt; Arsen wird als gelbes, hexagonales AsJ_3 gefällt, das bei Gegenwart größerer Mengen stört. Durch einfaches Abrauchen mit HCl ist es vor der Prüfung weitestgehend

zu beseitigen. Blei scheidet sich zunächst in hexagonalen Plättchen von PbJ_2 ab, die sich im Überschuß von KJ lösen und am Tropfenrande in farblosen bzw. schwach gelblichen Nadeln (K_2PbJ_4 bzw. Cs_2PbJ_4) zur Ausscheidung kommen können. Indium, Tellur und Zinn bilden Doppelchloride, die mit Sb nicht zu verwechseln sind. Bei Gegenwart von Tl, auf das die grüne Flammenfärbung hinweist, scheiden sich Sternchen des Jodids ab. Selen bedingt Abscheidung von J und erheblich störendem rotem Selen.

2. *Arsen.*

Nachweis als $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6\,H_2O$ bzw. $CaNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$. Die NH_3-H_2O_2-Lösung des Sublimates wird eingedampft, mit einem Tropfen salzsaurer $MgCl_2$-Lösung (1 mm^3) versetzt und mit NH_3 geräuchert; bis die Lösung stark alkalisch ist. So erfolgt die beste Krystallisation. Störungen sind gering, wenn auf die Krystallform des Niederschlages geachtet wird. Brauchbar ist auch die Molybdatreaktion in der mit HNO_3 angesäuerten Lösung, eventuell nach Reduktion zum Molybdänblau.

3. *Blei.*

Der Nachweis erfolgt nach Zusatz von wenig Kupferacetat als Kalium-Kupfer-Bleinitrit in üblicher Weise.

Störungen bewirken Cd und Zn in 50facher Menge, Bi in mehr als 20facher Menge. Recht brauchbar, wenn auch wesentlich weniger empfindlich, ist der Nachweis als $PbCl_2$, da Störungen fast gänzlich fehlen. Bei Abwesenheit von Bi kann der Nachweis auch als Chromat geführt werden.

4. *Cadmium.*

Sehr geeignet ist der Nachweis als $(RbCl)_4 \cdot CdCl_2$, das sich in stark lichtbrechenden Rhomboedern abscheidet. Antimon in mehr als 100facher Menge stört durch die ausgeschiedenen hexagonalen Tafeln; Blei bildet farbloses, kaum zu Verwechslungen Veranlassung gebendes Rubidium-Bleichlorid, Indium flächenreiche Krystalle. Tellur scheidet sich in goldgelbem, Zinn in farblosem oktaedrischem Doppelsalz ab, während Wismut farblose, tafelförmige Fällungen ergibt. Diese Störungen sind nur dann erheblich, wenn Cadmium in untergeordneter Menge vorliegt. Die sonstigen mikrochemischen Cd-Reaktionen sind weniger geeignet, da sie ebenfalls starken Störungen unterworfen sind. Der einfachste und sicherste Cadmiumnachweis erfolgt unmittelbar in der Probe nach dem Verfahren von Biewend[1].

5. *Germanium.*

Der Nachweis erfolgt als Na_2GeF_6, das sich in hexagonalen, farblosen bis lachsfarbenen Tafeln auf Zusatz von NaF zum schwachsauren Probetropfen abscheidet. Durch gleichzeitigen Zusatz von RbCl kann die Empfindlichkeit infolge der Bildung des schwerer löslichen Rb_2GeF_6 gesteigert werden. Störungen treten, außer durch Indium, nicht auf. Die Prüfung muß auf einem Objektträger aus Celluloid oder ähnlichem durchsichtigen Material erfolgen, da sonst das ähnliche Na_2SiF_6 zur Ausscheidung kommen und zu Verwechslungen führen kann.

Geeignet ist beim Fehlen von Arsen auch der Nachweis als Rubidium-Germanium-Molybdat.

6. *Indium.*

Empfehlenswert ist der auf dem Cellonblatt zu führende Nachweis als Ammonium-Indium-Fluorid, das sich aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von

[1] Biewend, R.: Berg- u. Hüttenmännische Zeitg. **61**, 401 (1902). — Geilmann, W.: Z. anorg. Chem. **155**, 195 (1926).

NH_4F bildet. Außer durch Germanium tritt eine Störung durch mehr als die 50fache Bleimenge ein, die eine farblose, nicht zu verwechselnde Fällung von Bleichlorofluorid hervorruft.

Auch die mit RbCl und CsCl entstehenden, gut krystallisierenden Doppelsalze sind geeignet, nur ist mit stärkeren Störungen durch andere Doppelsalze zu rechnen.

Der sicherste Nachweis etwas größerer Indiummengen ist durch die Flammenfärbung gegeben.

7. *Kupfer.*

Es wird am besten als $K_2CuPb(NO_2)_6$ auf Zusatz von etwas Bleiacetat mit KNO_2-Reagens nachgewiesen. Störungen sind bei Blei angegeben; sie fehlen hier fast völlig, wenn aus der in Borsäure aufgeschmolzenen Probe vorher die flüchtigen Stoffe verdampft sind.

Geeignet sind auch der Nachweis als $Cu[Hg(CNS)_4]$, unter Umständen nach Zusatz einer Spur Zinksalz, oder die Farbreaktion mit Benzoinoxim auf Papier.

8. *Molybdän*

wird am sichersten durch die Xanthogenatreaktion auf Tüpfelpapier erkannt. Der Beschlag wird in $NH_3 + H_2O_2$ gelöst, die Lösung eingedampft und nach dem Aufnehmen mit wenig Wasser in einem 2 mm breiten Filtrierpapierstreifen aufgesaugt, nachdem mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert ist. Beim Eintauchen in frisch bereitete Xanthogenatlösung tritt rot-violette Färbung auf.

Weniger einfach ist die Rhodanidreaktion, die in einer caloriskopischen Capillare beobachtet werden muß. Rhenium stört.

Recht brauchbar und nahezu frei von Störungen ist die freilich etwas weniger empfindliche Thallonitratfällung in schwach HNO_3-saurer Lösung.

9. *Nickel.*

Nachweis durch Diacetyldioxim in schwacher NH_3-Lösung, im Tropfen oder als Tüpfelreaktion. Störungen sind nicht zu erwarten.

10. *Quecksilber.*

Der Nachweis als Kobalt- oder Zink-Quecksilberrhodanid wird kaum beeinflußt, nur größere Mengen Blei, Wismut oder Thallium können stören ebenso wie eine unnötig große Menge an Reagens.

Sehr brauchbar sind die mit einer Nitratlösung als Papierreaktionen durchgeführten Farbreaktionen mit Diphenylcarbazon bzw. mit $SnCl_2$ und Anilin.

11. *Rhenium.*

Bester Nachweis als Kalium- oder Rubidiumperrhenat in der mit $H_2O + H_2O_2$ erhaltenen Lösung des Oxydbeschlages. $KReO_4$ erscheint größer und ist leichter zu erkennen als $RbReO_2$. Störungen sind kaum vorhanden.

Die organischen Reaktionsprodukte des Perrhenates sind zum Nachweis weniger empfehlenswert.

12. *Selen.*

Sicherster Nachweis beruht auf der Überführung in elementares Selen durch Behandlung mit Reduktionsmitteln wie $SnCl_2$, SO_2, KJ oder Hydrazinsulfat. Die Papierreaktion ist empfindlicher als die Prüfung im Tropfen. Zur Lösung des Sublimates dient HNO_3, dessen Überschuß durch vorsichtiges Eindampfen zu beseitigen ist. Der mit Salzsäure aufgenommene Rückstand wird geprüft. Kann gleichzeitig Tellur zugegen sein, so nimmt man mit Citronensäure auf und prüft mit Hydroxylamin, wobei nur Se anspricht.

Als Krystallreaktion eignet sich die Prüfung mit 10%iger Lösung von $HgNO_3$ in 10%iger HNO_3. Es scheiden sich Nadeln von Hg_2SeO_3 aus der mit HNO_3 be-

reiteten Lösung des Sublimates aus. TeO_2 reagiert nicht, Tellurate ergeben gelbe, trikline Blättchen. Sublimate von HgSe ergeben mit HNO_3 sofort krystallisiertes Hg_2SeO_3. Störungen durch andere Stoffe fehlen praktisch.

13. *Silber.*

Sublimation als Chlorid aus der Borsäureperle mit RbCl und Nachweis als blutrotes Rubidium-Silber-Goldchlorid $6RbCl \cdot 2AgCl \cdot 3AuCl_3$. Das Sublimat wird in 1 Tropfen konz. Salzsäure gelöst, der Tropfen eingeengt. Nach Zusatz von 1 Tröpfchen 10%iger $HAuCl_4$-Lösung und 1 Körnchen RbCl erscheint das Tripelsalz.

Störungen durch größere Mengen Cu, die zur Bildung großer, verzerrter Krystalle führen. Ähnlich wirkt ein erheblicher Bleiüberschuß, während Cadmium goldgelbe Oktaeder entstehen läßt, neben denen Ag leicht zu erkennen ist.

14. *Tellur.*

In stark salzsaurer Lösung kann Tellur mit CsCl erkannt werden, das citronengelbe Oktaeder von Cs_2TeCl_4 abscheidet, die sich auf Zusatz von KJ schwarz färben.

Recht brauchbar ist die Fällung als Anilin-Tellurjodid, das in dem mit KJ im Überschuß versetzten Probetropfen auf Zusatz von festem Anilinhydrochlorid in gelben bis schwarzbraunen Tafeln ausfällt. Bei dieser Reaktion stören Sb und Bi, die ähnliche Doppeljodide bilden, sowie viel Blei.

Die Reduktion zum schwarzen Element wird als Papierreaktion in schwachsaurer Lösung mit $SnCl_2$. Hydrazin- oder Hydroxylaminsalz durchgeführt.

Auch die Farbreaktion mit Thioharnstoff ist zum Nachweis des Tellurs vorzüglich brauchbar, jedoch wird sie durch Bi, Sb und Se stark gestört.

Soll bei Gegenwart von Selen auf Tellur geprüft werden, so wird der Probetropfen mehrfach mit konz. Salzsäure abgedampft und das Se als $SeCl_4$ mit vorhandenem Arsen verflüchtigt. Die Prüfung auf Tellur erfolgt im schwach salzsauren Rückstand.

15. *Thallium.*

Trotz geringerer Empfindlichkeit ist der Nachweis als TlCl zu empfehlen, das auf Zusatz von Alkalichlorid zur salpetersauren Lösung in Kreuzen und Sternen zur Abscheidung kommt und außer durch viel Blei nicht gestört wird.

Recht empfindlich ist die Fällung als Tl_2HgJ_4, das aus schwach HNO_3-saurer Lösung in Stäbchen und Kreuzen zur Abscheidung kommt[1], durch anwesendes Pb, Se und Te aber stark gestört wird.

Überlegen ist der Nachweis als $[Co(NH_3)_6]TlCl_6$, wenn Bi und Cd fehlen und Hg, Pb und Zn in nicht mehr als 100fachem Überschuß vorhanden sind. Der eingedampfte Probetropfen wird mit einem Tröpfchen 2 n Salzsäure versetzt und Bromdämpfen ausgesetzt, bis er schwach gelblich erscheint. Anschließend wird kurz erhitzt und ein Tröpfchen einer 4%igen wäßrigen Reagenslösung zugesetzt. Aus stärkeren Tl-Lösungen erscheinen sofort am Tropfenrande rechteckige und quadratische Plättchen von gelber bis oranger Farbe, die zu Sternen auswachsen. Empfindlichkeit 0,1 γ Tl.

Cadmium gibt gelbe Würfel und Oktaederkombinationen, Wismut zeigt dem Thallium sehr ähnliche Formen.

16. *Wismut.*

Das für den sicheren Nachweis kleiner Mengen geeignete Cs_3BiJ_9 versagt bei Anwesenheit von Sb und manchen anderen Elementen.

Der Nachweis ist sicher als Kalium- bzw. Caesiumwismutsulfat zu führen, freilich ist die Empfindlichkeit verringert.

[1] Jurany. Mikrochemie **27**, 8 (1939).

Die sehr empfindlichen Farbreaktionen mit KJ und organischen Basen versagen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sb, Pb und anderen.

Beim Fehlen von Thallium kann der Bi-Nachweis als Kobalt-Hexaminchlorid geführt werden, wobei Sb nicht stört.

Auch die Reduktionsprobe mit frisch bereiteter alkalischer Stannitlösung bei Gegenwart einer Spur Blei ist möglich.

17. *Zink*

wird am schnellsten als Zn $[Hg(CNS)_4]$ erkannt, wobei der Zusatz einer Spur Cu zweckmäßig sein kann. Störend wirkt die Anwesenheit von Cd, das ebenfalls ein gut krystallisierendes Salz liefert. Thallium stört stark, da es dann zinkähnliche Krystallformen hervorbringen kann.

Recht brauchbar und sicher ist der Nachweis als Natrium-Zinkcarbonat. In den mit NaOH bis zur Auflösung des entstandenen Hydroxyds versetzten Probetropfen wird $NaHCO_3$ eingerührt. Der anfangs entstandene amorphe Carbonatniederschlag wandelt sich in die glasklaren Tetraeder des Doppelsalzes um, das auch neben viel Cd zu erkennen ist.

18. *Zinn.*

In der durch $HCl + HNO_3$ erhaltenen Lösung des Beschlages erfolgt der Sn-Nachweis durch RbCl oder CsCl, wobei RbCl die größeren Krystalle liefert. Störend wirken größere Mengen aller Elemente, die schwerlösliche Doppelsalze liefern, vor allem In, Tl, Te, Re u. a.

Zu empfehlen ist auch die Farbreaktion mit Kakothelin, jedoch ist bei oxydischem Spiegel oder Lösung in $HCl + HNO_3$ die Reduktion durch Einlegen von einem Eisendraht erforderlich, ehe der Reagenszusatz erfolgt. Die an und für sich wenig spezifische Probe ist hier brauchbar, da die störenden Stoffe infolge der Sublimation ausgeschaltet sind.

Einen Überblick über die Leistungsfähigkeit mikrochemischer Flammenreaktionen ergibt die nachstehende Tabelle, in der nebeneinander gestellt sind: 1. die unmittelbar als Beschlag erkennbare Menge in γ, und die bei unsichtbaren Beschlägen mikrochemisch noch erkennbaren Mengen ebenfalls in γ, 2. die als Halogenbeschläge aus der Borsäureperle mikrochemisch noch erfaßbaren Mengen, 3. die besten Lösungsmittel, 4. die zweckmäßigsten Nachweisreaktionen und 5. die Störungen. Hier ist aufgeführt, in der wievielfachen Menge ein einzelnes Element den Nachweis erschwert bzw. unmöglich macht, wenn keine Trennung vorgenommen wird. Die nicht aufgeführten Elemente stören erst bei mehr als 100fachem Überschuß oder überhaupt nicht.

Die Zahlen wurden jeweils mit 5 mg von Verreibungen der Metalloxyde mit indifferenten Stoffen wie $BaSO_4$, SiO_2 oder ähnlichen ermittelt. In gleicher Weise sind die Störungen an entsprechenden Oxydgemischen festgestellt.

Praktische Beispiele.

Auf Grund der größeren Nachweisempfindlichkeit werden bevorzugt die Metall- und Oxydbeschläge verwandt. Die Halogenbeschläge aus der Borsäureperle dienen nur zur Erkennung von Cu, Ag und Ni, nachdem die anderen flüchtigen Stoffe bereits verdampft sind. Sie können zur Erkennung von Ni und Cu

Tabelle 1. *Empfindlichkeit der Mikro-Flammenreaktionen.*

Element	Beschlag Metall oder Oxyd		Halogenbeschlag		Lösungsmittel	Nachweisreaktion	Störungen
	sichtbar	mikro	Halogen	mikro			
As	40 γ	0,5 γ	J	8 γ	$NH_3 + H_2O_2$	$MgNH_4\,AsO \cdot 6H_2O$	Sb 50, Te 40, Tl 50
						$Ca\,NH_4\,AsO_4 \cdot 6H_2O$	Hg 100
Bi	20 γ	0,5 γ	J	5 γ	HNO_3	$Cs_3\,Bi_2\,J_9$	Pb 50, Sb 15, Se 40, Fe 40, Tl 20
						$K_3\,Bi\,(SO_4)_3$	Pb 100
Cd	50 γ	1,0 γ	Cl	4 γ	HCl	$Rb_4\,Cd \cdot Cl_6$	Jn 75, Sn 75, Te 75, Tl 70
Ge	30 γ	2—3 γ	—	—	$NH_3 + H_2O_2$	$Rb_2\,Ge\,F_6$	Pb 100
						Rb-Ge-Molybdat	As
Hg	30 γ	1 γ	Cl,J,Br	5 γ	HNO_3	$Co[Hg(CNS)_4]$	Tl 50
						$Zn(Hg[CNS)_4]$	
In	40 γ	1—2 γ	Cl,J,Br	5 γ	HCl	$(NH_4)_3\,Jn\,F_6$	Pb 50
						$Cs_2\,In\,Cl_5 \cdot H_2O$	viele
Mo	100 γ	3 γ	—	—	$NH_3 + H_2O_2$	Xanthogenat	—
						Thallomolybdat	—
Pb	30 γ	0,5 γ	Cl,J,Br	2—3 γ	HNO_3	$K_2\,Pb\,Cu\,(NO_2)_6$	Bi 20, Cd 50, Zn 50
						$PbCl_2$	—
Re	40 γ	2—5 γ	—	—	$H_2O_2 + NH_3$	$K\,Re\,O_4$	
						$Rb\,Re\,O_4$	—
Sb	25 γ	1—2 γ	J	6 γ	HCl	$Cs_3\,Sb_2\,J_9$	Bi 10, Pb 80, Se · Te 50, Tl 80
					$HCl + H_2O_2$		
Se	40 γ	1 γ	—	—	HNO_3	Se	Te
					$HCl + H_2O_2$	$Hg\,Se\,O_3$	
Sn	30 γ	1 γ	—	—	HCl	$Rb_2\,Sn\,Cl_6$	Jn 5, Fl 70, Re 10, Fe 5
					$HCl + H_2O_2$	Kakothelin	
Te	30 γ	1 γ	—	—	HNO_3	Te	Se
					$HCl + H_2O_2$	Anilintellurjodid	Bi 80, Tl 20, Sb 80
Tl	40 γ	1 γ	Cl,J,Br	5—8 γ	HNO_3	$Tl_2\,Hg\,I_4$	Se-Te 5, Pb, Hg 150
						$[Co(NH_3)_6]\,Tl\,Cl_6$	Hg, Pb, Zn 100, Cd, Bi 3—5
Zn	60 γ	0,5 γ	Cl,J,Br	3—5 γ	HCl	$Zn\,[Hg\,(CNS)_4]$	Tl 5, Se, Cd 75
						Na-Zn-Carbonat	—
Ag	—	—	Cl,J,Br	2 γ	konz. HCl	$Rb_6\,Ag_2\,Au_3\,Cl_{17}$	Cu 100, Cd 100, Pb 100
Cu	—	—	Cl,Br	3—5 γ	HCl	$K_2\,Cu\,Pb\,(NO_2)_6$	— —
						$Cu[Hg(CNS)_4]$	— —
						Benzoinoxim	— —
Ni	—	—	Cl,Br	1—2 γ	HCl	Dioxim	keine

in stark gefärbten Borsäureperlen hervorgezogen werden, beispielsweise verriet sich durch Sublimation als Halogenid das Nickel in einem Kobaltglanz und einem kobalt- und nickelhaltigen Pyrit.

In Braunsteinen wurden durch Sublimation als Chlorid aus einer übersättigten Borsäureperle 0,05% Cu erkannt.

Besonders zu empfehlen ist der Nachweis flüchtiger Elemente neben nichtflüchtigen.

Bei Verarbeitung von 5 mg Pyrit waren als Oxyd bzw. Metallbeschlag nebeneinander nachweisbar As, Pb und Zn bis zu 0,05% abwärts. Durch wiederholte Sublimation an das gleiche Reagensglas ließ sich die Nachweisbarkeitsgrenze bis auf 0,01% erniedrigen. Kupfer war aus der Borsäureperle mit abgeröstetem Material als Halogenid zu verflüchtigen und bis 0,05% abwärts sicher nachweisbar.

0,05% Tl waren neben As, Pb, Zn und Cu in 5 mg Pyrit auffindbar.

Eine Mannsfelder Spurschlacke mit 0,1% Pb, 2,5% Zn, 3,5% Cu, 0,2% Ni und 0,01% Mo ergab bei einmaliger Sublimation deutliche bis starke Reaktion, mit Ausnahme von Mo, das aber bei 5maliger Wiederholung und Prüfung der vereinigten Lösungen der Beschläge sicher erkennbar war.

In einer Harzer Schlacke mit 0,5% Zn ergab sich bei Verarbeitung von 2,5 mg Probe eine positive Zinkreaktion.

Aus einem Gestein mit 0,05% ZnS konnte bei doppelter Sublimation von je 5 mg ein starker Zinkbeschlag erhalten werden.

Auch zum Spurennachweis ist das beschriebene Verfahren recht brauchbar, wenn in folgender Weise gearbeitet wird.

Eine größere Probemenge, 1 g und mehr, wird gelöst und das fragliche Element nach Zusatz einiger mg eines nichtflüchtigen „Spurenfängers" durch ein geeignetes Fällungsmittel abgeschieden. Der gemeinsame Niederschlag wird abzentrifugiert, gewaschen, zuletzt mit etwas Aceton, dann getrocknet und geprüft.

5 γ Blei konnten nach Zusatz von 5 mg Cu aus 200 ml Wasser durch Fällung mit H_2S abgeschieden und das Blei nach der Sublimation erkannt werden.

Bei gleicher Behandlung waren 0,001% Cd und 0,005% Pb in 10 g eines reinen Zinksalzes zu erkennen.

In 2 g Haar eines mit Thallium vergifteten Mannes war nach dem Aufschluß mit $H_2SO_4 + H_2O_2$, Zusatz von 5 mg Al als $AlCl_3$ und Fällung mit $NH_3 + (NH_4)_2S$ im Sulfid- bzw. Hydroxydniederschlag der Thalliumnachweis durch Sublimation sicher zu führen.

Zusammenfassung.

Durch Ausführung im mikrochemischen Maßstabe und Verwendung mikrochemischer Reaktionen zur Erkennung der Beschläge lassen sich die klassischen Flammenreaktionen nach Bunsen soweit verschärfen, daß sie für den Nachweis geringer Mengen flüchtiger Elemente in der praktischen Analyse brauchbar sind und den Nachweis mehrerer Stoffe nebeneinander ermöglichen.

Neben den unmittelbar in der Flamme zu erhaltenden Metall- und Oxydbeschlägen wird die Erzeugung der Halogenidbeschläge aus der Borsäureperle empfohlen, um Cu, Ni und Ag zu erkennen.

Das Verhalten der einzelnen Elemente, ihr mikrochemischer Nachweis sowie die Anwendung des Verfahrens in der praktischen Analyse werden geschildert.

Prof. Dr. W. Geilmann, Hannover, Blumenhagenstraße 6.

Über den qualitativen Nachweis von Cadmium neben Kupfer mit Hilfe von Kaliumxanthogenat.

Von
HANS-JÜRGEN RAHN.

(Eingegangen am 22. Mai 1950.)

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich Kaliumxanthogenat (das Kaliumsalz des Dithiokohlensäure-äthylesters) zum Nachweis von Cadmium neben Kupfer im qualitativen Analysengang eignet. Das Verfahren beruht darauf, daß sich Kupfer(I)-xanthogenat in Schwefelsäure schwerer löst als Cadmiumxanthogenat.

Mit reinen Präparaten wurde zunächst die Schwefelsäurekonzentration festgestellt, die auf das Kupfersalz noch nicht lösend wirkt, die aber zur vollständigen Lösung der Cadmiumverbindung ausreicht.

Das zu den Fällungen verwendete Kaliumxanthogenat wurde durch Zugabe einer Lösung von 70 g Schwefelkohlenstoff in 140 ml absolutem Alkohol zu einer schnellgerührten Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 300 ml absolutem Alkohol hergestellt. Es entsteht unter schwacher Erwärmung eine Lösung, die im Eisschrank auf 0° C abgekühlt wurde. Hierbei erstarrte die Gesamtmenge zu einem dicken, festen Krystallbrei. Er wurde abgenutscht und mit Diäthyläther gründlichst nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 50° C erhielt man das Kaliumsalz in Form schwach gelblicher Krystallaggregate. Die wäßrige, klare Lösung des Salzes reagierte auf p_H-Papier neutral und wurde zur Darstellung des Kupfer- und Cadmiumsalzes mit einem geringen Überschuß von Kupfer- und Cadmiumsulfat versetzt.

Das gelbe, grobflockige Kupfer(I)-salz des Dithiokohlensäureäthylesters wurde wie das weiß ausfallende Cadmiumsalz durch wiederholtes Waschen gründlichst von den überschüssigen Elektrolyten befreit. Die Trocknung erfolgte im Vakuumtrockenschrank bei 50° C. Die so erhaltenen wasserfreien Salze wurden zu den weiteren Arbeiten verwendet.

100 mg des feinpulverisierten, trockenen Kupfer(I)-salzes wurden mit 10 ml Schwefelsäure von wechselnder Konzentration in einem kleinen birnenförmigen Kölbchen mit Schliffaufsatz und Rückflußkühler auf der Heizplatte 5 min gekocht. Hierauf kühlte man auf Zimmertemperatur, filtrierte und leitete in die eine Hälfte des schwefelsauren Filtrats unmittelbar Schwefelwasserstoffgas ein, während die andere Hälfte erst nach Zugabe eines Ammoniak-Überschusses mit H_2S gesättigt wurde.

Hierbei blieb das schwefelsaure Filtrat nur bis zu einer Konzentration von 0,05 Mol/l Schwefelsäure farblos, während nach dem Ammoniakalischmachen selbst das Filtrat der 4 m schwefelsauren Lösungen keine sichtbare Färbung zeigte.

Dieser Umstand ist so zu erklären, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine ammoniakalische Lösung zunächst ebenfalls eine

Braunfärbung auftritt infolge Kupfersulfidbildung, welche jedoch bei weiterer Zufuhr von Schwefelwasserstoffgas durch das sekundär entstehende Ammoniumsulfid zu einem farblosen Polysulfid-Komplex von Ammonium-kupfer-tetrasulfid, $NH_4[CuS_4]$, in begrenzter Menge gelöst wird. Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 1. *Kupfer(I)-dithio-kohlensäure-äthylester.*

Mole H_2SO_4 im Liter	Prüfungsergebnisse sauer	ammoniakalisch	Mole H_2SO_4 im Liter	Prüfungsergebnisse sauer	ammoniakalisch
4	Braunfärbung	negativ	1/11	schwach erkennbare Färbungen von konvergierender Farbintensität	negativ
3	mäßige Braunfärbung	„	1/12		„
2	„ „	„	1/13		„
1	schwache Braunfärb.	„	1/14		„
1/10	sehr schwache Braunf.	„	1/15		„
			1/20	negativ	„

Dieselbe Arbeitsweise fand auch bei der Ermittlung der minimalen Schwefelsäure-Konzentration zur Lösung des weißen Cadmiumsalzes Anwendung.

Tabelle 2. *Cadmium-dithio-kohlensäure-äthylester.*

Mole H_2SO_4 im Liter	Prüfungsergebnisse	Mole H_2SO_4 im Liter	Prüfungsergebnisse
1/10	sehr gute Ausfällung	1/90	sehr gute Ausfällung
1/20	„ „ „	1/100	„ „ „
1/30	„ „ „	1/120	Färbungen, die aber in sehr kurzer Zeit einen feinflockigen Niederschlag ausfallen lassen
1/40	„ „ „	1/150	
1/50	„ „ „	1/180	
1/60	„ „ „		
1/70	„ „ „	1/200	Färbung, die nach langer Zeit einen feinflockigen, in der Schwebe verbleibend. Niederschlag ausschieden
1/80	„ „ „		

Gleichzeitig überzeugte ich mich bei beiden Substanzen durch eine identische 5minutige Kochung von je 100 mg Salz in 10 ml Wasser, daß hierbei nicht die geringste Lösung eintrat, da bei beiden Filtraten die Schwefelwasserstoff-Reaktion negativ ausfiel.

Ferner wurden die Grenzen der Nachweisbarkeit von wenig Cadmium neben viel Kupfer geprüft. Hierbei ging ich einmal von den wasserfreien Salzen des Dithio-kohlensäure-äthylesters aus und ein andermal von wäßrigen Kupfer- und Cadmiumsulfat-Lösungen.

Bei der Prüfung der wasserfreien Salze wurden je 50 mg des Kupfersalzes mit annehmenden Cadmiumsalz-Mengen unter Anwendung von 5 ml molarer Schwefelsäure 5 min unter Rückflußkühlung auf der Heiz-

platte gekocht. Das auf Zimmertemperatur abgekühlte Filtrat wurde mit 1 ml 25%igem Ammoniakwasser versetzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Cadmium geprüft. Tab. 3 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 3.

Für je 50 mg Kupfersalz (= 17,2 mg Cu) wurden die in den Spalten 1 und 2 angegebenen Cadmiummengen angewendet.

mg Cd-Salz	mg Cd	Prüfungsergebnisse	mg Cd-Salz	mg Cd	Prüfungsergebnisse
30	9,51	sehr gute Ausfällung	2,5	0,79	gute Ausfällung
20	6,34	„ „ „	1,5	0,48	„ „
10	3,17	„ „ „	1,0	0,32	sehr feinflock. Ausfäll.
5	1,58	gute Ausfällung	0,5	0,16	negativ

Bei Prüfung der wäßrigen Lösungen wurden 23,605 g 0,2 m Kupfersulfatlösung (entsprechend 300 mg Cu) mit wechselnden Mengen 0,02 m Cadmiumsulfatlösung gemischt. Man machte, wie es im qualitativen Analysengang vorgeschrieben ist, ammoniakalisch und prüfte diese Lösung mit Kaliumxanthogenatlösung. Der aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Cadmiumxanthogenat-Niederschlag ist aber so feinkörnig, daß er trüb durch das Filter läuft. Deshalb wurde die Lösung vor Zugabe des Fällungsmittels mit Essigsäure schwach angesäuert. Man fällte dann mit einem geringen Überschuß einer 5%igen Kaliumxanthogenatlösung, filtrierte und wusch gut mit kaltem Wasser. Der abgeklatschte Niederschlag wurde mit 5 ml molarer Schwefelsäure etwa 1 min im üblichen Versuchskölbchen mit Rückflußkühler gekocht. Anschließend wurde abfiltriert und in das Filtrat, welches durch Zusatz von 1 ml 25%igem Ammoniakwasser ammoniakalisch gemacht wurde, Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Tab. 4 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 4.

Für je 23,605 g 0,2 m $CuSO_4$-Lösung (= 300 mg Cu) wurden die in den Spalten 1 und 2 angegebenen Cadmiummengen verwendet.

g 0,02 m $CdSO_4$-Lösung	mg Cd	Prüfungsergebnisse	g 00,2 m $CdSO_4$-Lösung	mg Cd	Prüfungsergebnisse
13,341	30	sehr gute Ausfällung	1,111	2,5	sehr gute Ausfällung
8,894	20	„ „ „	0,445	1,0	gute Ausfällung
4,447	10	„ „ „	0,222	0,5	negativ
2,223	5	„ „ „			

Die Mindestmengen Cadmium, die noch erfaßt werden konnten, sind bei den beiden Prüfungsmethoden verschieden groß. Die Unterschiede sind auf geringe Substanzverluste bei der Ausfällung des Niederschlagsgemisches aus den wäßrigen Salzlösungen sowie beim Abklatschen

und Weiterverarbeiten zurückzuführen. In reinen, kupferfreien Cadmiumsulfat-Lösungen ergaben sich praktisch die gleichen Erfassungsgrenzen für Cadmium wie in den kupferhaltigen Lösungsgemischen.

Nach den in den Tab. 1 u. 2 mitgeteilten Versuchen sollte der Nachweis des Cadmiums neben Kupfer in Schwefelsäure-Konzentrationen möglich sein, die zwischen 4 m und 0,005 m liegen. Mit Rücksicht darauf, daß der abgeklatschte Xanthogenat-Niederschlag 30—40% Feuchtigkeit enthält, empfiehlt sich die Anwendung von etwa 1—2 molarer Schwefelsäure.

Ausführung.

Die ammoniakalische Lösung der 2a-Gruppe im qualitativen Analysengang, die nach Entfernung der etwa vorhandenen Elemente: Quecksilber, Blei und Wismut nur noch Kupfer und Cadmium als Amine enthält, wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einem geringen Überschuß von Kaliumxanthogenat-Lösung ausgefällt.

Hierbei kann der Fall eintreten, daß das Kupfersalz primär als schwarzbraunes Kupfer(II)-Salz ausfällt, welches aber momentan oder in sehr kurzer Zeit unter Abspaltung von Äthyl-xanthogen-disulfid in das gelbe Kupfer(I)-Salz übergeht.

Das Cadmium fällt in jedem Falle als weißes Xanthogenat aus. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit Wasser gut aus und kocht ihn dann 1 min lang mit 1—2 molarer Schwefelsäure, wobei sich das Cadmiumsalz quantitativ löst. Zur Prüfung auf Cadmium leitet man in das erkaltete, schwach ammoniakalisch gemachte Filtrat Schwefelwasserstoffgas ein. Ein gelber Niederschlag oder eine gelbe Trübung beweisen die Anwesenheit von Cadmium.

Hans-Jürgen Rahn, Hannover-Döhren, Emsstraße 7.

Aus dem Laboratorium von George Norwitz,
3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., USA.

Elektrolytische Bestimmung des Zinns.

Von
George Norwitz.

(Eingegangen am 22. Mai 1950.)

Zinn kann aus chlorwasserstoffsauren Lösungen, welche Hydroxylaminhydrochlorid enthalten, elektrolytisch abgeschieden werden[1]. In der analytischen Praxis wird diese Methode jedoch selten angewendet, weil Chlorwasserstoffsäure nicht benutzt werden kann, um Zinniederschläge zu lösen, die sich bei der vorläufigen Trennung des Zinns von anderen Metallen ergeben. Diese Trennungen, z. B. als Metazinnsäure oder als Sulfid sind aber notwendig, da sich bei konstanter Stromzufuhr Metalle wie

[1] Schoch, E. P., u. D. G. Brown: J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1660 (1916); vgl. diese Z. **52**, 207 (1913); **72**, 242 (1927).

Kupfer, Antimon, Wismut und Blei mit dem Zinn abscheiden und den Niederschlag verunreinigen.

Es schien dem Verfasser, als ob die Anwendung einer elektrolytischen Methode der Bestimmung des Zinns erheblich verbessert werden könnte, wenn die Elektrolyse mit Hilfe einer Schwefelsäure-Chlorwasserstoffsäure-Lösung durchgeführt werden könnte, denn Schwefelsäure kann leicht zur Lösung des Zinns nach seiner vorhergehenden Trennung angewandt werden.

Versuche.

Zuerst mußte festgestellt werden, ob Zinn aus einer Schwefelsäure-Chlorwasserstoffsäure-Lösung, die Hydroxylaminhydrochlorid enthält, elektrolytisch quantitativ abgeschieden werden kann. Orientierende Versuche ergaben, daß dies möglich ist. Die besten Resultate wurden mit 10 ml Schwefelsäure, 5 ml Chlorwasserstoffsäure und 5 g Hydroxylaminhydrochlorid erhalten. Chlorwasserstoffsäure ist zur Bestimmung notwendig; Schwefelsäure und Hydroxylaminhydrochlorid allein führten zu keinem befriedigenden Resultat. Man kann höchstens 0,35 g Zinn verarbeiten, ohne daß sich Hydrolyse störend bemerkbar macht. Elektrolyse bei Zimmertemperatur ist der bei höherer Temperatur vorzuziehen.

Die vorgeschlagene Methode wurde durch folgende Versuche geprüft. 0,1, 0,2 und 0,3 g reinen Zinns wurden in 300 ml fassenden elektrolytischen Bechergläsern in 10 ml Salpetersäure unter Erhitzen gelöst. Dann fügte man 10 ml Schwefelsäure zu, verdampfte bis zur Entwicklung starker Schwefelsäuredämpfe, kühlte ab, verdünnte mit Wasser zu 200 ml und versetzte mit 5 ml Chlorwasserstoffsäure und 5 g Hydroxylaminhydrochlorid. Die Lösungen wurden hierauf bei der Stromdichte von 2 Amp/dm² 1 Std lang elektrolysiert, wobei Platinspiralanoden und verkupferte Platinnetzkathoden benutzt wurden. Die Elektroden wurden darauf schnell nacheinander in zwei Wasserbehälter getaucht und dann in Alkohol. Sie wurden bei 105° C 3 min lang getrocknet, abgekühlt und gewogen. Die erhaltenen Resultate sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1. *Bestimmung von Zinn in Zinnmetall.*

Angewandt g Zinn	Erhalten g Zinn
0,1000	0,0997, 0,1002
0,2000	0,1997, 0,1995
0,3000	0,3001, 0,2996

Um zu zeigen, wie diese Methode nach einer Metazinnsäurentrennung angewendet werden kann, wurden folgende Versuche ausgeführt. 0,1, 0,2 und 0,3 g reinen Zinns wurden in 300 ml fassenden elektrolytischen Bechergläsern in 10 ml Salpetersäure unter Erhitzen gelöst. Die Lösungen wurden mit Wasser zu 75 ml verdünnt und langsam 15 min lang gekocht, um einen Niederschlag von Metazinnsäure zu erzeugen. Man filtrierte nun durch Whatman-Filter Nr. 44, welche ein wenig erweichte Papiermasse enthielten, und wusch die Niederschläge mit 1%iger heißer Salpetersäure. Die Filtrierpapiere und die Niederschläge wurden in die ersten Bechergläser zurückgebracht und mit 15 ml Salpetersäure, 10 ml

Schwefelsäure und 5 ml Perchlorsäure behandelt. Man verdampfte bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen, um die Filtrierpapiere zu zerstören, und setzte das Erhitzen 20—30 min, bis zur Verflüchtigung der Perchlorsäure, fort. Nach dem Abkühlen wurde wie angegeben elektrolysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Bestimmung von Zinn nach Metazinnsäuretrennung.*

Angewandt g Zinn	Erhalten g Zinn
0,1000	0,0996, 0,0999
0,2000	0,1996, 0,1995
0,3000	0,2995, 0,2994

Die folgenden Versuche sollen die Anwendung des Verfahrens nach einer Sulfidtrennung zeigen. Man löste 0,1 und 0,2 g reinen Zinns in 300 ml fassenden elektrolytischen Bechergläsern in 10 ml Salpetersäure unter Erhitzen, fügte 10 ml Schwefelsäure zu, verdampfte bis zur starken Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen, kühlte ab und verdünnte mit Wasser auf 200 ml. Hierauf leitete man 30 min lang Schwefelwasserstoff durch die Lösung, fügte ein wenig erweichte Papiermasse hinzu und stellte das Gefäß zwecks Koagulation des Niederschlages über ein Dampfbad. Nach dem Filtrieren durch ein Whatman-Filter Nr. 44 wurde mit 1%iger Schwefelsäurelösung gewaschen, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war. Die Niederschläge und Filtrierpapiere wurden in die Bechergläser zurückgebracht und mit 15 ml Salpetersäure, 10 ml Schwefelsäure und 5 ml Perchlorsäure behandelt. Weiter verfuhr man wie oben angegeben. Nachstehende Zahlen zeigen, daß auch dieses Verfahren sehr befriedigende Ergebnisse liefert.

Tabelle 3. *Bestimmung von Zinn nach Sulfidtrennung.*

Angewandt g Zinn	Erhalten g Zinn
0,1000	0,0999, 0,1001
0,2000	0,1997, 0,1998

George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., U. S. A.

Aus dem Laboratorium von George Norwitz,
3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., USA.

Colorimetrische Bestimmung des Eisens in Manganbronze.

Von
George Norwitz und Irwin Norwitz

(Eingegangen am 22. Mai 1950.)

Der Gebrauch der Ferrirhodanidfarbe für die colorimetrische Bestimmung des Eisens ist weit verbreitet. Das Verfahren leidet aber an der Tatsache, daß die zu messende Farbe sehr unbeständig ist. Man stellte nun fest, daß kleine Mengen gewisser Oxydationsmittel das Verblassen der Farbe verzögern. Nach C. A. Peters, M. M. McMasters und

C. L. FRENCH[1] ist Wasserstoffperoxyd in 0,001 bis 0,003 molarer Konzentration für diesen Zweck geeignet. Größere als die angegebenen Mengen Wasserstoffperoxyd verursachen Schwierigkeiten, indem eine gelbe Farbe oder ein gelber Niederschlag[1, 3], wahrscheinlich Perthiocyanwasserstoff, $C_3N_3S_3H$[2], entsteht.

Die Verfasser fanden ein ziemlich überraschendes Mittel, um die Ferrirhodanidfarbe weitgehend zu stabilisieren und empfehlen diese Arbeitsmethode zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens in Manganbronze. Das Mittel besteht in der Zugabe einer Spur Schwefelsäure zur Eisenlösung. In dieser Lösung bleibt die Eisenrhodanidfarbe selbst in Anwesenheit eines Überschusses (ungefähr 5 ml von 3%igem Hydroperoxyd in 100 ml Lösung), mehrere Stunden unverändert bestehen. Aus unbekannten Gründen verhütet die Spur von Schwefelsäure die Zersetzung der Thiocyanverbindung durch das Wasserstoffperoxyd.

Vorgeschlagene Arbeitsmethode.

Man löse ein Gramm Manganbronze in 15 ml Salpetersäure (1 : 1), filtriere die abgeschiedene Metazinnsäure ab und elektrolysiere Kupfer und Blei in bekannter Art. Man verdünne die verbliebene Lösung zu 250 ml, pipettiere 10 ml davon in einen 100 ml-Meßkolben, füge 1 ml verdünnte Schwefelsäure (1 : 30) und 5 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung hinzu und verdünne mit 4%iger Natriumrhodanidlösung bis zur Marke. Die Farbe wird in einem lichtelektrischen Photometer bei 470 mμ gegen Wasser gemessen. Der Eisengehalt ergibt sich aus einer Eichkurve oder -tabelle, welche unter Zuhilfenahme einer Eisenlösung von bekanntem Gehalt herzustellen ist.

Tabelle 1. *Colorimetrische Eisenbestimmung in Manganbronze.*

Probe	Vorhandenes Eisen %	Gefunden % Eisen bei Ablesung nach	
		2 Minuten	2 Stunden
1[4]	1,21[6]	1,20	1,20
		1,21	1,20
		1,21	1,21
		1,20	1,20
62b[5]	0,82[7]	0,79	0,78
		0,78	0,78
		0,80	0,79
		0,78	0,79

[1] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **11**, 502 (1939).

[2] PRESCOTT, A. B., u. O. C. JOHNSON: "Qualitative Chemical Analysis", p. 466, New York, D. Van Nostrand Co., 1933.

[3] SANDELL, E. B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 265, New York, Interscience Publishers, 1944.

[4] Probe enthält 0,00% Zinn.

[5] Probe enthält 0,96% Zinn.

[6] Volumetrisch bestimmt.

[7] Beglaubigter Gehalt des National Bureau of Standards.

Ergebnisse.

Die Eisenwerte, welche nach dieser Methode, in zwei Manganbronzeproben erhalten wurden, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Ablesungen erfolgten in allen Fällen 2 min und 2 Std nach dem Rhodanidzusatz. Man erkennt, daß dieser Zeitunterschied die Resultate nicht beeinflußt. Die Farbe der Lösungen ist also mindestens 2 Std beständig. Probe 1 ergab genauere Resultate als Probe 62b. Dieser Unterschied ist dadurch zu erklären, daß Probe 62b 0,96% Zinn enthält, während Probe 1 zinnfrei ist. Metazinnsäure adsorbiert aber bekanntlich Eisen, im Filtrat muß also zu wenig Eisen gefunden werden.

George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., USA.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut und der Bayer. Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft der Technischen Hochschule München-Weihenstephan (Direktor: Prof. Dr. E. Hofmann).

Über eine neue Methode zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Phosphaten.

Von

Dora Mager.

(Eingegangen am 12. Juni 1950.)

Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Phosphaten erfolgt je nach Art des Düngemittels entweder durch Aufschluß mit konz. Schwefelsäure, mit konz. Salpetersäure oder mit konz. Schwefel- und Salpetersäure. Der Aufschluß der Rohphosphate pflegt mit sehr starker Anfangsreaktion und mit Aufschäumen einherzugehen und ist daher sehr unangenehm. Außerdem muß das Kochen bis zum Klarwerden der Flüssigkeit, mitunter einige Stunden fortgesetzt werden[1].

Tricalciumphosphat ist nur bei einem p_H-Wert von $> \sim 7$, Dicalciumphosphat nur zwischen $p_H \sim 7$ und 2 existenzfähig. Daraus folgt, daß jedes Phosphat in einem p_H-Bereich unter 2 in das Monophosphat verwandelt wird und in Lösung geht.

Man kann also mit geeigneter Konzentration einer starken Säure anorganische Phosphate in Lösung bringen. Konzentrierte Säuren sind hierzu nicht nötig, man muß nur die Gewißheit haben, daß der p_H-Wert der Lösung bis zuletzt unter 1,5 liegt, d. h. bei stark alkalischen Phosphaten für genügend Säure Sorge tragen.

Weiterhin muß dem Lösungsmittel Zutritt zu allen Teilen des Phosphates möglich sein, weshalb auf feine Mahlung der Probe zu achten ist.

Bei unseren Arbeiten über die Beurteilung der weicherdigen Rohphosphate, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, konnte

beim Schütteln mit 5%iger Salzsäure vollständige Lösung erzielt werden. Der p_H-Wert der 5%igen Salzsäure ist < 1. Nach dem Schütteln stieg er auf 1,1—1,3. Wir haben seitdem die Gesamtphosphorsäure in zahlreichen Phosphaten nach dieser Methode wie folgt durchgeführt.

5 g Rohphosphat wurden in einen 500 ml-STOHMANN-Kolben bis zur Marke mit 5%iger Salzsäure aufgefüllt und 1 Std im Rotierapparat geschüttelt. Dann wurde filtriert und in 50 ml des Filtrates die Phosphorsäure mit 50 ml Eisencitratlösung und 50 ml Magnesiamischung gefällt und als Magnesiapyrophosphat gewogen. Auch bei der Kontrollbestimmung nach Aufschluß mit konz. Schwefel- und Salpetersäure wurde die Phosphorsäure nach der gleichen Methode bestimmt.

Die erhaltenen Werte ersieht man aus Tab. 1.

Tabelle 1.

Rohphosphatprobe	% P_2O_5 nach Fällung mit Eisencitratlösung		Differenz
	bei Aufschluß mit $H_2SO_4 + HNO_3$	bei Schütteln mit 5%iger Salzsäure	
1	29,00	29,17	+ 0,17
2	24,87	24,52	— 0,35
3	31,63	31,67	+ 0,04
4	30,15	30,61	+ 0,46
5	29,29	29,50	+ 0,21
6	29,05	29,40	+ 0,35
7	29,49	29,30	— 0,19
8	29,40	29,36	— 0,04
9	28,47	28,64	+ 0,17
10	27,05	27,04	— 0,01

Die Übereinstimmung ist in den meisten Fällen gut; einige Proben ergaben noch Abweichungen, welche die zulässige Fehlergrenze überschritten.

Es wurde nun die Fällung der Phosphorsäure nach VON LORENZ durchgeführt. Da aber diese Fällung nur dann möglich ist, wenn in der Lösung nicht mehr als 0,5 g Salzsäure enthalten sind[2], mußte das Filtrat entsprechend verdünnt werden.

Tabelle 2.

Probe	% P_2O_5 bei Fällung nach V. LORENZ		Differenz
	nach Aufschluß mit $H_2SO_4 + HNO_3$	nach Schütteln mit 5%iger Salzsäure	
1	28,72	28,76	+ 0,04
2	24,29	24,38	+ 0,09
3	31,23	31,22	— 0,01
4	26,63	26,74	+ 0,11
5	39,07	38,93	— 0,14
6	31,35	31,27	— 0,08
7	24,64	24,70	+ 0,06
8	28,80	29,02	+ 0,22
9	28,91	29,14	+ 0,23
10	29,13	29,11	— 0,02

Durch gute Übereinstimmung veranlaßt, wandten wir diese Methode auch bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in den verschiedensten Phosphatdüngemitteln an.

Der Arbeitsvorgang der neuen Methode ist folgender:

5 g der Probe, die feiner als 1 mm sein muß, werden in einen 500 ml-Stohmann-Kolben gebracht, mit 5%iger Salzsäure bis zur Marke aufgefüllt und im Rotierapparat 1 Std geschüttelt. Dann wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, wobei die ersten Anteile des Filtrates verworfen werden. Vom Filtrat werden 50 ml in einen 100 ml-Meßkolben abpipettiert und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Von dieser Verdünnung werden 15 ml (entsprechend 0,075 g Einwaage) zur Phosphatbestimmung nach v. Lorenz verwendet, mit 35 ml Saldeter-Schwefelsäuregemisch versetzt und mit 50 ml Molybdänlösung gefällt.

Tabelle 3.

% P_2O_5			% P_2O_5			% P_2O_5		
bei Aufschluß nach Verbandsmethode (3)	bei Schütteln mit 5%iger Salzsäure	Differenz	bei Aufschluß nach Verbandsmethode (3)	bei Schütteln mit 5%iger Salzsäure	Differenz	bei Aufschluß nach Verbandsmethode (3)	bei Schütteln mit 5%iger Salzsäure	Differenz
a) Rohphosphat			*c) Thomasphosphat*			*e) Kalkammonphosphat*		
29,05	29,11	+ 0,06	19,70	19,57	— 0,13	18,28	18,30	+ 0,02
30,88	31,04	+ 0,16	18,92	18,83	— 0,09	16,14	16,14	± 0,00
31,55	31,35	— 0,20	17,83	17,91	+ 0,08	13,22	13,34	+ 0,12
25,52	25,49	— 0,03	17,34	17,28	— 0,06	17,80	17,77	— 0,03
27,43	27,65	+ 0,22	18,54	18,62	+ 0,08	16,65	16,82	+ 0,17
27,12	27,06	— 0,06	18,01	17,95	— 0,06	17,15	17,17	+ 0,02
34,70	34,63	— 0,07	17,62	17,58	— 0,04	17,31	17,15	— 0,16
28,04	27,92	— 0,12	18,68	18,57	— 0,11	16,99	16,84	— 0,15
30,20	30,01	— 0,19	18,31	18,37	+ 0,06	17,35	17,29	— 0,06
26,06	25,97	— 0,09	18,33	18,32	— 0,01	17,82	17,78	— 0,04
b) Superphcsphat			*d) Rhenaniaphosphat*			*f) Röchlingphosphat*		
17,07	16,86	— 0,21	24,19	24,22	+ 0,03	18,65	18,81	+ 0,16
17,54	17,64	+ 0,10	24,96	24,85	— 0,11	19,57	19,68	+ 0,15
16,76	16,57	— 0,19	24,64	24,48	— 0,16	20,40	20,24	— 0,16
16,05	16,28	+ 0,23	24,65	24,50	— 0,15	20,37	20,09	— 0,28
20,10	20,07	— 0,03	23,40	23,32	— 0,08	19,30	19,45	+ 0,15
16,41	16,27	— 0,14	23,90	23,91	+ 0,01	20,38	20,24	— 0,14
19,63	19,67	+ 0,04	24,38	24,47	+ 0,09	19,87	19,65	— 0,22
			24,41	24,38	— 0,03	*g) Knochenmehl*		
			23,63	23,65	+ 0,02	32,67	32,52	— 0,15
			23,54	23,52	— 0,02	17,95	17,68	— 0,27
						24,35	24,52	+ 0,17
						10,66	10,91	+ 0,25

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß die übliche Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Phosphaten durch Kochen mit konz. Säuren durch eine

einfachere Methode ersetzt werden kann. Durch einstündiges Ausschütteln mit 5%iger Salzsäure und Fällen nach v. Lorenz erhält man gute Übereinstimmungen mit den bekannten Verbandsmethoden, wobei die Differenzen zwischen den beiden Untersuchungsmethoden immer innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegen. Die Vorteile der neuen Methode sind: Zeitersparnis, Verbilligung der Arbeitsweise (verdünnte Säurelösungen, kein Kochen) und einfaches Arbeiten, speziell bei Serienanalysen. Voraussetzung ist lediglich feine Vermahlung der Probe bis unter 1 mm Korngröße.

Literatur.

[1] Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) II, 51 (1941). Verlag J. Neumann-Neudamm. — [2] Landw. Vers.-Stat. 55, 207 (1901). — [3] Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) II, 50 (1941). Verlag J. Neumann-Neudamm.

Dipl.-Ing. Dora Mager, Bayerische Haupt-Versuchsanstalt für Landwirtschaft, Weihenstephan bei Freising.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Die colorimetrische Bestimmung und chromatographische Trennung von sym. Trinitrobenzol und m-Dinitrobenzol*.

Von

K. Cruse und R. Mittag.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 30. Mai 1950.)

Bei dem Versuch, die immer noch unkontrollierbare Nitrierung von m-Dinitrobenzol (DNB) zu sym-Trinitrobenzol (TNB) reaktionskinetisch zu verfolgen, ergab sich als notwendige Voraussetzung die Ausarbeitung einer Analysenmethode, die eine quantitative Bestimmung von TNB und DNB nebeneinander gestattet. Hierbei durften die bei der Nitrierung auftretenden Nebenprodukte — hauptsächlich Tetranitromethan — die analytische Bestimmung nicht stören. Außerdem war anzustreben, daß das Bestimmungsverfahren eine serienmäßige Durchführung der Analysen erlaubte. Im folgenden wird ein unter diesen Gesichtspunkten ausgearbeitetes Analysenverfahren beschrieben.

Die colorimetrische Bestimmung von sym. Trinitrobenzol.

Zum qualitativen Nachweis von reinem TNB kann eine der zahlreichen Farbreaktionen dienen, die TNB in alkalischer Lösung mit Alkoholen,

* Auszug aus der Dissertation von R. Mittag, T. H. Aachen 1948.

Aldehyden und Ketonen liefert[1, 2, 3]. Die quantitative Bestimmung von TNB kann entweder nach der Methode von Florenthin-Vandenberghe[4] oder nach dem Kjeldahl-Verfahren erfolgen.

Da jedoch auch DNB bei diesen Bestimmungsmethoden zum Amin reduziert wird und eine Abtrennung des TNB von DNB und dem gleichfalls störenden Tetranitromethan — auch auf chromatographischem Wege — nicht gelang, wurde ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von TNB neben DNB ausgearbeitet.

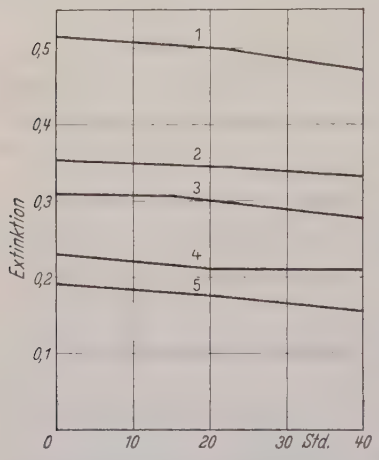


Abb. 1. Änderung der Extinktion der alkalischen Lösungen von sym. Trinitrobenzol mit der Zeit bei verschiedenen Konzentrationen.

Als geeignet hierfür erschien die rote Komplexverbindung, die nur TNB nicht aber DNB mit Natronlauge in einem Alkohol-Wasser-Gemisch liefert[5]. Zur Untersuchung dieser roten Komplexverbindung auf ihre Eignung für eine colorimetrische Bestimmung wurde zunächst die Farbbeständigkeit und die Konzentrationsabhängigkeit der Farbtiefe geprüft.

Das für diese Test-Untersuchungen verwendete TNB hatte einen Schmelzpunkt von 121° und war durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt worden.

Mehrere Lösungen, deren Konzentrationsbereich bei etwa 0,025 bis 0,1 mg TNB/ml lag, wurden in etwa 0,1 n NaOH-Lösung im lichtelektrischen Lange-Colorimeter in regelmäßigen Zeitabständen gemessen. Die Extinktionswerte ($E = \log \frac{I}{I_o}$) gegen die Zeit aufgetragen ergibt die Abb. 1. Man erkennt ein Absinken der Extinktionswerte mit der Zeit — entsprechend einem Aufhellen der Lösungen. Wurde jedoch nach definierten Zeiten gemessen, so ließ sich eine Eichkurve aufstellen, sofern man die Konzentrationen bis 0,07 mg TNB/ml nicht überschritt.

Die Farbe der Lösungen war sehr lichtempfindlich. Ließ man die Lösungen im Dunkeln stehen, so ergab sich ein Anstieg der Extinktionswerte mit der Zeit, was gleichbedeutend ist mit einem Nachdunkeln der Lösung.

[1] Köjendahl, K.: Phys. Z. **30**, 394 (1929); Nature **117**, 892 (1918).

[2] Peronnet-Truhaut: Ref. Chem. Zbl. **1934**, I, 2166.

[3] Muraour, H.: Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 71 (1925); durch Chem. Zbl. **1928**, I, 1795.

[4] Florenthin, D., u. H. Vandenberghe: Bull. Soc. chim. France [4], **27**, 158 (1920); Chem. Zbl. **1929**, II, 752.

[5] Auf die Formulierung dieser Komplexverbindung wird an anderem Ort ausführlich eingegangen (Z. f. Elektrochem. i. Druck).

Umgeht man die geringe Löslichkeit von TNB in Wasser durch Anwendung einer benzolischen Lösung, so läßt sich die colorimetrische Bestimmung in gleicher Weise durchführen, wenn man statt NaOH-Lösung 1 ml Natriumäthylat-Lösung (1 g Na auf 100 ml Äthylalkohol) als Reagens benützt.

Die Farbtiefe der im Dunkeln hergestellten und aufbewahrten Lösungen erreichte nach 3—5 min einen Maximalwert, der eindeutig von der Konzentration der TNB-Lösung abhängig war, was durch Aufstellung einer Eichkurve bewiesen werden konnte.

DNB oder das — bei Nitrierungen oft als Nebenprodukt auftretende — Tetranitromethan störten unter diesen Versuchsbedingungen die Analysenergebnisse nicht. Die Bestimmung ließ sich auf $\pm$ 1% genau durchführen. Für die Bestimmung von TNB aus einem Nitriergemisch ergab sich somit folgende Vorschrift:

Eine Einwaage des Nitriergemisches von etwa 0,2—0,5 g wird mit 100 ml puriss. Benzol (p. a.) ausgeschüttelt. Von dieser Lösung werden, je nach dem ungefähr zu erwartenden TNB-Gehalt 1—5 ml abpipettiert und in ein 50 ml-Meßkölbchen gebracht. Man füllt etwa zur Hälfte mit Benzol auf und fügt 1 ml der oben angeführten Natriumalkoholatlösung zu. Dabei ist wichtig, daß das Natriumalkoholat nicht der konzentrierten Lösung zugefügt wird, da in diesem Fall die Bildung des roten Additionskomplexes sehr schnell erfolgt und der maximale Extinktionswert überschritten ist, bevor die erste Messung vorgenommen wird. Nach dem Einbringen der Alkoholatlösung wird mit Benzol auf 500 ml aufgefüllt und der Extinktionswert der roten TNB-Lösung von Minute zu Minute (um das Maximum feststellen zu können) im Lange-Colorimeter unter Verwendung von Grünfiltern gemessen. Die ganze Bestimmung wird zweckmäßig wegen der Lichtempfindlichkeit der roten Komplexverbindung bei gedämpftem, künstlichem Licht durchgeführt.

Die colorimetrische Bestimmung von m-Dinitrobenzol.

Zum qualitativen Nachweis von reinem DNB dient am besten die violette Komplexverbindung, die man mit Methylaethylketon auf Zusatz von NaOH erhält[1]. Zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung eignet sich diese Farbreaktion nicht, da die Färbung sich mit der Zeit undefiniert ändert und später in Braunrot bis Braun umschlägt. Ähnliche Resultate ergaben sich bei der in gleicher Weise untersuchten Färbung des Additionsproduktes, welches DNB in acetonischer Lösung mit Natriumalkoholat oder Natriummethylat liefert[1]. Die anderen in der Literatur für DNB angegebenen Farbreaktionen[2] treten zum Teil erst bei höheren DNB-Konzentrationen auf und waren daher aus Gründen, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird, unbrauchbar.

Eine Arbeit von Kortüm[3] legte es nahe, die bei DNB im Ultraviolett auftretende Absorption zur colorimetrischen Bestimmung zu verwenden.

[1] Dissertation von R. Mittag, T. H. Aachen 1948.

[2] Hollemann, van Haeften: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 97 (1927).

[3] Kortüm, G.: Z. phys. Chem. B **42**, 39 (1939).

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, liegt das Maximum der von Kortüm nachgewiesenen UV-Absorption bei etwa 260 mμ. Da die Photozelle des Lange-Colorimeters bis 200 mμ herab anspricht, die UV-Filter eine gute Durchlässigkeit bis 280 mμ besitzen und schon bei 300 mμ eine ganz erhebliche Absorption des DNB auftritt, schien die Empfindlichkeit der Methode von vornherein ausreichend.

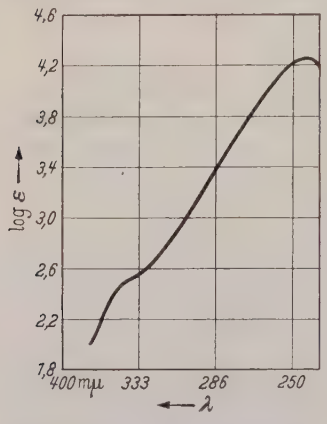


Abb. 2.
Absorptionskurve von m-Dinitrobenzol.

Die an DNB-Lösungen verschiedener Konzentration aufgenommenen Eichkurven bestätigten diese Erwartungen vollauf und ergaben eine lineare Abhängigkeit der Konzentration von der Absorption über einen sehr weiten Konzentrationsbereich. Die Genauigkeit der Bestimmung konnte durch Verwendung langer Küvetten zur Erhöhung der durchstrahlten Schichtdicke auf $\pm 0{,}2\%$ erhöht werden[1].

Die wichtigste Voraussetzung zur Durchführung dieser Bestimmung ist allerdings, daß das DNB absolut rein und in einem reinem Stoff gelöst vorliegt (am besten Benzol oder Toluol). Um dieser Anforderung gerecht zu werden, mußte das DNB von allen übrigen Substanzen abgetrennt werden, was mit Hilfe der chromatographischen-selektiven Adsorptionsmethode gelang.

Die chromatographische Trennung.

Bei der chromatographischen Adsorption läßt man bekanntlich das Substanzgemisch durch ein mit einem geeigneten Adsorbens gefüllten Glasrohr strömen, wobei die einzelnen Komponenten des Substanzgemisches — je nach der Größe ihrer Adsorptionsaffinität — in verschiedenen Bezirken oder Zonen adsorbiert werden. Die Markierung der Zonen bei der Trennung von Farbstoffgemischen erfolgt durch die Farbstoffe selbst, so daß ihr Trennvorgang beim anschließenden Eluieren bequem verfolgt werden kann. Da DNB und TNB sowie Tetratnitromethan in Benzol farblos gelöst sind, wurde zunächst nach einem geeigneten Adsorbens gesucht, an dem die Stoffe unter Anfärbung adsorbiert werden.

Derartige Adsorbentien sind Al_2O_3, $Ca(OH)_2$ und MgO. An ihnen wird TNB mit rosa bis tiefroter, Tetranitromethan mit gelblicher bis intensiv gelber Farbe adsorbiert. Eine Anfärbung durch DNB konnte in diesen Vorversuchen an keinem Adsorbens beobachtet werden.

[1] Alle Messungen wurden im Lange-Colorimeter unter Verwendung von Schwarzglasfiltern und einer Quecksilberdampflampe durchgeführt.

Der Versuch einer Trennung des Substanzgemisches an Al_2O_3 (standardisiert nach BROCKMANN) mißlang, da TNB und DNB stets gleichzeitig eluiert wurden. Aluminiumoxyd besitzt gegenüber TNB und DNB zu wenig differenzierende Eigenschaften, beide Stoffe wurden daher stets in den gleichen Adsorptionsbezirken festgehalten. In nahezu gleicher Weise verhält sich reines $Ca(OH)_2$.

Auch die Verwendung von Adsorbensgemischen von $Ca(OH)_2$ und MgO in wechselndem Verhältnis erbrachte nicht das gewünschte Ergebnis. Das Adsorptionsvermögen und damit die Farbintensität der Adsorptionsbezirke stiegen mit wachsendem Gehalt an MgO, ohne daß eine Abtrennung des Dinitrobenzols gelang.

Bei Verwendung von reinem MgO machte sich in einigen Fällen auch die Adsorption des DNB sichtbar kenntlich, indem unterhalb der roten TNB-Zone noch ein blauer Bezirk entstand[1]. Eine Abtrennung des DNB gelang jedoch erst, als folgende Bedingungen eingehalten wurden:

1. MgO mußte vor seiner Verwendung stets in gleicher Weise aktiviert werden, und zwar so, daß seine Adsorptionskraft gerade ausreichte, um das DNB mit blauer Farbe zu adsorbieren ohne es jedoch irreversibel festzuhalten. Die besten Erfahrungen wurden an einem MgO gemacht, das durch Verglühen von $MgCO_3$ hergestellt worden war und unmittelbar nach seiner Herstellung zur Verwendung kam[2].

2. Konzentration und Menge des aufgebrachten Substanzgemisches mußten in einem wohlausgewogenen Verhältnis zur Adsorptionsmenge stehen, um zu verhindern, daß eine Besetzung der Adsorptionssäule durch TNB erfolgte, ehe überhaupt eine Trennung stattfand.

3. Es mußte ein Elutionsmittel verwendet werden, das stark genug war, um das DNB vom Adsorbens zu lösen, ohne jedoch gleichzeitig oder gleichschnell das TNB zu eluieren.

Unter Einhaltung der vorstehenden drei Bedingungen ergab sich folgende Analysenvorschrift zur quantitativen Abtrennung und Bestimmung des DNB aus einem Nitriergemisch:

Auf die sorgfältig vorbereitete Adsorptionssäule (etwa = 5 g MgO) werden 2—3 ml der zu bestimmenden benzolischen Lösung aufgebracht, die nicht mehr als 30—40 mg Substanzgemenge enthalten dürfen. Nach Ausbildung der Adsorptionszonen wird mit puriss. Benzol entwickelt und so lange eluiert, bis die blaue Dinitrobenzolschicht ins Filtrat „gewandert" ist. Bei einem Gehalt von etwa 2—5 mg Dinitrobenzol genügen etwa 20—50 ml Benzol zur quantitativen Elution.

[1] Tetranitromethan wurde stets sehr fest in der obersten Zone mit gelber bis brauner Farbe adsorbiert.

[2] Durch langes Ausglühen des $MgCO_3$ wurde ein MgO erhalten, dessen Adsorptionskraft wieder stark herabgesetzt war und noch unterhalb der von nicht aktiviertem MgO lag. 15—20 min langes Erhitzen am Bunsenbrenner ergaben für 20 g $MgCO_3$ die besten Resultate.

Das Filtrat wird in einem 50 ml-Meßkölbchen aufgefangen, bis zur Marke aufgefüllt und die Konzentration der Lösung im LANGE-Colorimeter unter Verwendung von UV-Filtern und Hg-Licht in der beschriebenen Weise gemessen. Aus der DNB-Eichkurve kann mit Hilfe der gemessenen Extinktion die Konzentration der Lösung in mg/ml direkt abgelesen werden.

Zusammenfassung.

Sym. Trinitrobenzol kann exakt an seinem rotfarbigen Komplex mit Natriumaethylat in benzolischer Lösung colorimetriert werden. m-Dinitrobenzol läßt sich ebenfalls in benzolischer Lösung durch Colorimetrieren im ultravioletten Licht quantitativ bestimmen. Für eine Bestimmung beider Stoffe nebeneinander ist eine chromatographische Abtrennung notwendig, die an frisch aktiviertem Magnesiumoxyd in benzolischer Lösung gelingt.

Dozent Dr. K. CRUSE, Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Ultramikrowaagen beschreiben I. M. KORENMAN und JA. N. FERTEL'-MEJSTER[1]. Bei den Waagen ist der Quarz-, Glas- oder Metallwaagebalken an einem Ende befestigt. Das freie Balkenende senkt sich in Abhängigkeit von der Belastung. Die Verschiebung des Waagebalkens wird durch ein horizontales Mikroskop mit 50—100facher Vergrößerung gemessen. Die Ultramikrowaagen gestatten Wägungen von 20—600 γ vorzunehmen. Sie wurden angewandt zur Messung der Dichte von Flüssigkeiten in Volumina von 0,2—0,5 mm^3, zur Bestimmung des Trockenrückstandes aus 20—30 mm^3 Lösung, zur Bestimmung des Molekulargewichtes einiger Säuren in Einwaagen von 30—350 γ. A. TROFIMOW.

Eine einfache elektrometrische Methode der p_H-Bestimmung saurer Lösungen kann nach S. G. GONASVILI[2] auf die experimentell festgestellte lineare Abhängigkeit zwischen dem p_H-Wert einer 0,1 n Citronensäure und der zu dieser Lösung zugegebenen Menge (in ml) 0,1 n Lauge gegründet werden.

Zur Durchführung der Bestimmung wird in ein Glas die zu untersuchende Lösung gegeben und in ein zweites Glas 5 ml 0,1 n Citronensäure. Beide Gefäße werden mit einer Agarbrücke verbunden. Nach Zugabe von Chinhydron werden die mit einem Galvanometer verbundenen Platinelektroden in die Lösungen

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **7**, 785 (1949) [Russisch].
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **7**, 854 (1949) [Russisch].

eingetaucht. Aus einer Bürette wird zu der Citronensäurelösung solange 0,1 n Natronlauge zugegeben, bis das Galvanometer keinen Strom in der Kette anzeigt. Der p_H-Wert der Lösung wird an Hand der gegebenen graphischen Abhängigkeit nach der Menge der verbrauchten Lauge berechnet. Die vorgeschlagene Methode ist anwendbar bei Lösungen mit p_H-Werten von 2,4—7,0 und steht an Genauigkeit der üblichen elektrometrischen Methode nicht nach. A. Trofimow.

Für die Analyse von Flüssigkeiten, die drei Bestandteile enthalten, von denen zwei nicht miteinander mischbar sind, weisen S. Siggia und J. G. Hanna[1] auf die zeitsparende Anwendung des Dreieckkoordinaten-Diagramms hin. Im Gegensatz zu anderen weitergehenden Veröffentlichungen[2] behandeln sie nur homogene Einphasensysteme, nicht aber entmischte Schichten grundverschiedener Zusammensetzung. Ein Bestandteil muß analytisch oder auf physikalischem Wege bestimmt werden. Dann wird mit einem der nicht mischbaren Bestandteile bis zur Trübungslinie des Dreieckdiagramms, die für das System zuvor festgelegt wurde, titriert. An diesem Punkt sind die physikalischen Eigenschaften, z. B. die Refraktionszahl, bereits bekannt, die einer bestimmten Zusammensetzung entsprechen. Die bis zur Trübung verbrauchte Menge wird nach einfachen Formeln in Abzug gebracht.
H. Zellner.

Die Verwendung von oberflächenaktiven Agenzien zur Verhinderung des Kriechens von Niederschlägen und zur Beschleunigung der Filtration bei gravimetrischen Bestimmungen untersucht J. N. Ospenson[3] am Beispiel des Nickeldimethylglyoxims. Das „Kriechen" dieses Niederschlages wird durch kleine Mengen folgender Agenzien, die vor oder erst nach der Fällung zugesetzt werden, verhindert:
Nacconol NRSF, Vel, Igepal C. A., Triton X-155, Triton N-100, Triton 770, Sterox SK, Triton 720. Diese Stoffe kürzen auch die Filtrationsdauer ab. Dabei bleiben die Fehler der Nickelbestimmung normal. R. Lang.

Eine neue Mikrotechnik in der Luminescenzanalyse wurde von Bernard V. Christensen und Ismail A. Abdel-Latif[4] aus der Erkenntnis heraus entwickelt, daß die Fluorescenz an der Oberfläche oder am Meniscus einer Flüssigkeit ausgeprägter ist, als in der Flüssigkeit selbst, wenn im UV-Licht untersucht wird. Die Schichthöhe ist für die Fluorescenzbeobachtung an einer Flüssigkeit nicht maßgebend. Deshalb wurden diese in Capillaren untersucht; die Arbeitsweise wurde als Capillarröhrentechnik bezeichnet.

Für die Untersuchungen benötigt man Capillarröhren, die man aus Röhren aus weichem, fluorescenzfreiem Glas zieht. Sie sollen bis zu 35 cm lang sein wobei die eigentliche Capillare (1 mm) 25, der erweiterte (4 mm äußerer Durchmesser), zum Pipettieren dienende Teil 10 cm Länge besitzt. Die gefüllten Capillaren lassen Beobachtungen über die ganze Länge zu, entsprechend der normalen

[1] Analytic. Chemistry, **21**, 1086 (1949).
[2] Zellner, H.: Diese Z. **129**, 372 (1949).
[3] Acta chem. scand. (København.) **3**, 630 (1949).
[4] J. Amer. pharmaceut. Assoc. **38**, 490 (1949).

Oberflächenbeobachtung. Die dünne Schicht hindert Störungen der Beobachtung durch die Eigenfärbung der Flüssigkeiten. Die sehr einfache Probenahme erfordert wenig Material, weshalb die Methode mikrochemischer Anwendung fähig ist. Es ist möglich, die Fluorescenzintensitäten mit Standardmustern quantitativ zu vergleichen. Flüchtige Flüssigkeiten sind ohne Verdampfungsverluste und sonstige Veränderungen prüfbar, indem man die Probe in den Capillaren einschmilzt. Das Einschmelzen gestattet sogar, ätherische und überhaupt leicht entzündliche Flüssigkeiten aufzubewahren. Eine ätherische Antrachinonlösung blieb in solchen Capillaren monatelang unverändert.

H. Freytag.

Photocolorimetrie mit direkter Ablesung empfiehlt J. G. Reinhold[1] für den Fall, daß viele Analysen die Rechenarbeit zu zeitraubend machen. Man bereitet Standardlösungen z. B. mit 0, 50, 100, 200 mg Zucker in 100 ml. Nun wählt man Filter oder Wellenlänge so, daß die Anzeigen des Instruments bei Durchleuchtung der Standardlösungen möglichst nahe bei 0, 50, 100 und 200 liegen. Weitere Anpassung wird durch Verstellen der Blende oder des Galvanometers erzielt. Innerhalb eines gewissen Fehlerbereiches kann dann direkt das zahlenmäßige Resultat abgelesen werden. In ähnlicher Weise kann man ein auf Durchlässigkeit geeichtes Photocolorimeter anpassen. Die Genauigkeit hängt davon ab, wie weit die Colorimeterausschläge an die Werte der Standardlösungen angepaßt wurden. Es gelang durch Auswechseln der Filter oder durch Anpassen der Probengröße (Länge des Lichtweges) den Fehler kleiner zu halten als 5 mg in 100 ml für Blutzucker, 1 mg in 100 ml für Blutharnstoff-Stickstoff und 0,1 mg in 100 ml für Serumprotein.

R. Lang.

Über das zwischen Pyramidon und Oxydationsmitteln sich einstellende Redox-Gleichgewicht und dessen Benutzung zu colorimetrischen Bestimmungen macht W. A. Schuler[2] Mitteilungen. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bewirkt auf Grund der umkehrbaren Reaktion

$$\text{Pyramidon} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \leftrightarrows \text{Oxy-Pyramidon} + Fe^{\cdot\cdot}$$

Blaufärbung durch Oxy-Pyramidon. Die Intensität der Blaufärbung ist ein Maß für das *Eisen(III)-Ion*, wenn man eine Eichkurve benutzt.

Durch stufenweise Verdünnung einer schwach salzsauren Standard-Eisen(III) chloridlösung, deren Eisengehalt der Verfasser gravimetrisch bestimmt, stellt man die für die Meßpunkte gewünschten $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen ein. Die zu photometrierende Eisenlösung erhält auf 100 ml einen Zusatz von 1 ml einer m Lösung von Pyramidon-mono-hydrochlorid. Jeweils 4 min nach Zusatz des Pyramidons wird gemessen. Salzsäurekonzentrationen bis auf 0,5% sind ohne Einfluß auf die Extinktion.

Ähnlich lassen sich auch geringe Mengen *Hydroperoxyd* bestimmen, für das die Extinktionskurve eine Gerade ist. Der Verfasser bestimmte so 0,02—0,36 mg Eisen und 0,005—0,06 mg Hydroperoxyd in 100 ml mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers unter Vorschaltung des Filters S. 50.

R. Lang.

[1] Science (Lancaster Pa.) **109**, 376 (1949).
[2] Pharmazie **4**, 459 (1949).

Cadmiumjodid-Stärkelösung ist nach Untersuchungen von P. Arthur, T. E. Moore und J. Lambert[1] zur colorimetrischen Bestimmung von Oxydationsmitteln gut zu verwenden. Cadmiumjodid und Stärke geben eine haltbare Lösung. Das Reduktionspotential von Jodid in dieser Lösung ist abhängig vom p_H-Wert. Bei genauer Einhaltung des p_H-Wertes ist es möglich, verschiedene Oxydationsmittel nebeneinander zu bestimmen. In neutraler Lösung wird nur durch stärkste Oxydationsmittel wie Hypochlorit oder Chlor Jod aus einer Mischung von Cadmiumjodid- und Stärkelösung freigemacht. Dicht unter $p_H = 4$ ist z. B. salpetrige Säure wirksam, und selenige Säure wirkt erst bei $p_H = 1$ und niedriger oxydierend. Gelöster Sauerstoff macht nur bei höchsten Säurekonzentrationen Jod frei und auch dann nur langsam.

Als Stärke ist am geeignetsten die nach Schoch[2] dargestellte Stärke „Fraktion A". Die Farbe, die durch selenige Säure in einer solchen Stärke erzeugt wird, folgt genau dem Beerschen Gesetz. Das Absorptionsband ist breit mit einem Maximum bei 615 mμ. Cadmiumjodidkrystalle zeigen oft eine bräunliche Verfärbung durch freies Jod. Bei 15 min langem Kochen erhält man aber eine völlig farblose Lösung. U. Feldmann.

Polarographie. Über die moderne Entwicklung der Polarographie berichtet zusammenfassend J. Heyrovsky[3]. Es werden „Eingefäßmethoden" erwähnt, durch die Verluste infolge von vorangehenden chemischen Operationen vermieden werden sollen. Zweckmäßig eicht man mittels einer Standard-Beimengung, die der Lösung des Analysenmusters beigefügt wird. Der Prozentgehalt x der gesuchten Substanz berechnet sich dann zu $x = \frac{a \cdot h_x \cdot 100}{(h - h_x) \cdot w}\%$, wenn a das Gewicht der Beimengung, h die Höhe der Stromstufe mit Beimengung, h_x diejenige ohne Beimengung und w das Gewicht der Probe bedeuten. Bei Gehalten unter 0,001% ist vorangehende Anreicherung der zu bestimmenden Substanz durch Eindampfen, Extraktion, Anwendung von Ionenaustauschern u. a. nötig. Einige Fortschritte in der polarographischen (amperometrischen) Titration werden kurz erwähnt. Den Nachteil der polarographischen Methode, kleine Mengen unedler Metalle in Anwesenheit eines Überschusses edler Metalle nicht bestimmen zu können, kann man beseitigen: 1. Durch Aufnahme der Kurve des Differentialquotienten $\frac{dJ}{dE}$ in Abhängigkeit von der Spannung. 2. Durch oszillographische Untersuchungen mit Wechselspannung an der Tropfelektrode. Einzelheiten und Polarogramme in der Originalmitteilung.

Polarogramme nach „ungedämpfter" Arbeitsmethode lassen nach J. H. Schulman[4] eine Vergrößerung der Empfindlichkeit um 25% gegenüber solchen nach gedämpfter Methode erreichen. Demgegenüber

[1] J. Amer. chem. Soc. **71**, 3260 (1949).
[2] J. Amer. chem. Soc. **64**, 2957 (1942).
[3] Analytica Chimica Acta **2**, 533 (1948).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 758 (1949).

meinte J. J. Lingane[1], daß die angenommene Empfindlichkeitsvergrößerung durch Messung der Maximalausschläge an Stelle des Durchschnittsausschlages der automatischen Registriereinrichtung nicht eintreten könne, denn der Reststrom, ausgedrückt durch die Maximalschwingung, sei ja ebenfalls größer. Schulman stellt fest, daß dem Einwand Linganes das Verhältnis $\frac{J_{Diffusion}}{J_{Rest}}$ oder $\frac{J_{Gesamt}}{J_{Rest}}$ zugrunde liegt. Die Empfindlichkeit ist jedoch die Größe K in der Gleichung $J_{Diffusion} = K \cdot c$; c = Konzentration der elektroreduzierbaren oder elektrooxydierbaren Substanz. Bei der ungedämpften Arbeitsweise wird J_{Rest} und J_{Gesamt}, also auch die Differenz $J_{Gesamt} - J_{Rest} = J_{Diffusion}$ und damit die Empfindlichkeit um 25% vergrößert. Dies wird nun durch Lingane[2] bestätigt.

Zur *Verbesserung der Genauigkeit polarographischer Anlagen* schlagen R. K. Ladisch und C. E. Baker[2] vor, auf dem photographischen Papier zusätzliche Ordinaten in bekanntem Abstand einzuzeichnen. Nach Entwicklung des Polarogramms sind alle Dimensionen proportional dem veränderten Abstand der eingezeichneten Ordinaten zu korrigieren. Die Veränderungen des photographischen Papieres, die sich unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit vollziehen, lassen zusammen mit allgemeinen Instrumentenfehlern im ungünstigsten Falle eine Genauigkeit von $\pm$ 3,5% erreichen. Nach Vornahme der erwähnten Korrektur verbessert sich die Genauigkeit auf $\pm$ 0,13%.

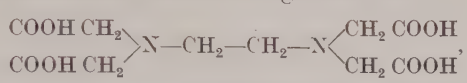
Über die *polarographische Bestimmung von fünfwertigem Antimon in Gegenwart fünfwertigen Arsens* berichten I. M. Kolthoff und R. L. Probst[3]. Fünfwertiges Antimon gibt einen gut definierten Diffusionsstrom (Sb^V zu Sb°) in n salzsaurer Lösung, die an Kaliumbromid gesättigt ist. In diesem Medium kann Sb^V polarographisch neben großen Mengen von As^V bestimmt werden, das unter den gleichen Bedingungen keinen Diffusionsstrom gibt. In 6—8 n Salzsäure gibt As^V schwache Reduktionsströme. Dieses Medium ist für die Bestimmung von Sb^V in Gegenwart großer Mengen von As^V ungeeignet. Dreiwertiges Antimon und Arsen geben typische Anodenwellen in 0,1 n bis 0,5 n KOH-Lösungen. Hier treten Maxima auf, die weder durch Gelatine noch durch Pepton eliminiert werden können.

Für die polarographische Analyse von *Produkten der Zinkmetallurgie* haben sich nach R. Favre[4] Apparate als zweckmäßig erwiesen, bei denen die Aufnahme der Polarogramme von Hand vorgesehen ist, da allfällige Störungen oder Anomalien sofort zu bemerken sind und eventuell gleich beseitigt werden können. Hauptsächlich bestimmt man in der Zinkmetallurgie Pb und Cd polarographisch. Bei Registrierung von Hand sind noch Gehalte bis herab zu 0,0001% auf 10% genau erfaßbar. Man löst von

[1] Analytic. Chemistry **21**, 45 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 679 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 753 (1949).
[4] Analytica Chimica Acta **2**, 556 (1948).

raffiniertem Zink 3 g durch 15 ml konz. Salzsäure in einem 100 ml fassenden Becher, verdampft zur Trocknis, nimmt mit einigen ml Wasser auf, spült in einen kleinen graduierten Zylinder über und füllt auf genau 10 ml auf. Diese Lösung bringt man sodann in eine Elektrolysierzelle, entfernt den gelösten Sauerstoff, indem man während 10 min einen Strom von H_2, N_2 oder CO_2 durchleitet und polarographiert bei 25°. Die Tropfelektrode soll die Geschwindigkeit von 1 Tropfen Hg per Sekunde besitzen. Man eicht unter gleichen Bedingungen mit Blei- und Cadmiummengen von der Größenordnung der zu bestimmenden Mengen. In ähnlicher Weise verfährt man mit Zinklegierungen, die insgesamt bis 10% Legierungsmetalle enthalten können. Jedoch sind Kupfer und Zinn vorher vollständig und Blei bis auf höchstens 1% zu entfernen. Modifikationen der Methode für nicht metallische Stoffe wie Zinkminerale u. a. werden angegeben.

P. Souchay und I. Faucherre[1] bewerkstelligen die *polarographische Bestimmung von Eisen und Kobalt* in Gegenwart von Trilon B



einer Verbindung, deren starkes Komplexbildungsvermögen H. Brintzinger und Mitarbeiter[2], ferner G. Schwarzenbach und Mitarbeiter[3] festgestellt haben. Der Komplexbildung wegen verschiebt Trilon B stark die Reduktionspotentiale zahlreicher Elemente. In einer Grundlösung, die 2 m an Natriumacetat und 0,1 m an Trilon B ist, zeigt Fe(III) ein Halbwellenpotential von etwa 0,125 Volt und Cu (II) ein solches von 0,4 Volt. In einer solchen Lösung kann man darum Eisen in Gegenwart der 100fachen Menge Kupfer polarographisch mit großer Genauigkeit bestimmen. Auch die gleichzeitige Bestimmung beider Metalle ist befriedigend, wenn ihre Mengen nicht zu sehr verschieden sind.

Zur Bestimmung von Kobalt macht man die Kobaltlösung 0,27 m am Trikaliumsalz von Trilon B, 0,33 m an Pyridin und 0,33 m an Pyridiniumhydrochlorid, schüttelt einige Minuten mit mehreren Gramm Bleidioxyd, läßt dieses sich absetzen und trennt durch Dekantieren. Die Lösung, die das Kobalt in dreiwertiger Form enthält, wird nach Durchleiten eines inerten Gasstromes polarographiert.

Die Reduktion entspricht dem Vorgang $Co^{+++} \rightarrow Co^{++}$. Anfangs stören anodische Stromstufen. Die Auswertung beginnt bei dem Strom 0. Der Grenzstrom wird zwischen 0,2 und 0,25 Volt erreicht. Die Proportionalität von Stufenhöhe und Kobaltkonzentration ist befriedigend.

Kobalt(III) wird vor Cu(II) und Ni(II), nicht aber vor Fe(III) reduziert. Eisen(III) wird deswegen, wie z. B. bei der Analyse von Stahl, zunächst durch Pyridin gefällt und durch Filtration von der das Kobalt enthaltenden Lösung abgetrennt.

---

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 252 (1949).
[2] Z. anorg. Chem. **249**, 113 (1942); **251**, 285 (1943).
[3] Helv. Chim. Acta **28**, 828 (1945).

Zur *polarographischen Bestimmung von Zinn in Stahl* nach W. E. Allsopp und V. R. Damerell[1] wird Zinn aus der Stahllösung als Sulfid abgetrennt, dieses in Zinn(IV)-chlorid übergeführt, das vorhandene Eisen(III)-chlorid mit Hydroxylamin reduziert und die viel Ammoniumchlorid enthaltende Lösung polarographiert.

Man löst 1,5 g Werkzeugstahl in 100 ml (1 + 4) Schwefelsäure, oxydiert mit 15 ml (1 + 1) Salpetersäure nach, fügt 10 ml 1,5%ige Permanganatlösung zu, kocht 10 min, reduziert die höheren Manganoxyde durch tropfenweise Zugabe von 8%iger Kaliumnitritlösung, dampft ein und raucht ab. Nach Abkühlung verdünnt man mit Wasser auf 100 ml, gibt 10 g Weinsäure zu, macht ammoniakalisch und erwärmt, bis alle Wolframsäure gelöst ist. Man verdünnt auf 400 ml, gibt 24 ml (1 + 1) Schwefelsäure zu und erhitzt zum Sieden. Nun leitet man während 45 min Schwefelwasserstoff in die Lösung und läßt weitere 45 min an einem warmen Platz stehen. Dann filtriert man und wäscht mit 1%iger schwefelwasserstoffgesättigter Schwefelsäure. Das Filter samt Niederschlag erhitzt man in einem 35 ml-Porzellantiegel und schmelzt mit 3 g Kaliumpyrosulfat. Man kühlt ab und laugt die Schmelze mit 2 n Salzsäure aus, wobei man das Volumen unter 100 ml hält. Hierauf spült man in einem 250 ml fassenden Becher, ergänzt erforderlichenfalls den Eisengehalt auf 30 mg, gibt Ammoniak in geringem Überschuß zu, kocht 5 min und filtriert. Den Niederschlag wäscht man gut mit 2%igem Ammoniak und 2mal mit Wasser, löst ihn am Filter in 50 ml 2 n Salzsäure und fängt das Filtrat in dem zuvor benutzten Fällungsbecher auf. Das Filter wäscht man 2mal mit Wasser. Zum Filtrat fügt man 0,75 g Hydroxylaminhydrochlorid und kocht 5 min. Man spült die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, der 21 g Ammoniumchlorid enthält, fügt 2 ml 0,5%ige Gelatinelösung zu und füllt zur Marke auf. Nach Verdrängen des gelösten Sauerstoffs durch reinen Stickstoff polarographiert man zwischen 0 und — 1,4 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Halbwellenpotential — 0,58 Volt.

Einfache Kohlenstoffstähle löst man in 60 ml (1 + 4) Salpetersäure und fügt eine Lösung von 12 mg Molybdäntrioxyd in Salpetersäure zu. Im übrigen verfährt man wie früher. Der Molybdatzusatz ist auch bei niedrig legierten Werkzeugstählen nötig, weil bei gleichzeitiger Fällung von Molybdänsulfid Zinnsulfid sicher quantitativ erfaßt wird.

Die *polarographische Bestimmung von Benzol* in Gegenwart der Homologen Toluol und Xylol beschreibt A. S. Landry[2].

Luft, die auf ihren Gehalt an Benzol zu prüfen ist, wird durch einen Nitrierapparat gesaugt. Die nitrierten Produkte werden durch Extraktion mit Äther im Scheidetrichter von der Nitriersäure getrennt. Nach Verdampfen des Äthers werden nitriertes Toluol und Xylol durch Chromsäure in Gegenwart von Eisessig im kochenden Wasserbad selektiv oxydiert. Hierauf extrahiert man das nitrierte Benzol mit Petroläther, verdampft den Petroläther, kühlt, fügt 1 ml 0,1%iger Bromthymolblaulösung (zur Unterdrückung des Strommaximums) und 50 ml polarographischer Base (sie enthält in 250 ml 1 g Metol, 31,5 g Natriumsulfit, 6,3 g Kaliumcarbonat, Rest Wasser) zu, füllt mit Alkohol (1 + 1) zu 100 ml auf und polarographiert 10 ml der Lösung mit $^1/_5$ Empfindlichkeit von 0 bis — 0,375 Volt.

Die detaillierte Arbeitsvorschrift, sowie die Vorschrift zur Behandlung der polarographischen Standardlösungen (10%ige Lösungen von Benzol, Toluol und Xylol in Methylhexalin) sind in der Originalarbeit nachzulesen. R. Lang.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 677 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 674 (1949).

Über die Papierchromatographie, die 1944 in England entwickelt wurde und die rasch steigende Anwendung findet, berichtet HERBERT FISCHER[1]. Das Verfahren beruht im Prinzip auf der quantitativen Trennung wäßriger Lösungsgemische durch ein darüber streichendes mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, z. B. Butanol. Der Trennungsvorgang vollzieht sich auf Filtrierpapier, das bei Zimmertemperatur wasserdampfgesättigt ist (Feuchtigkeitsgehalt etwa 22%). Man bringt auf ein solches Filtrierpapier von quadratischer Form, das zu einer aufrecht stehenden Röhre zusammengeheftet ist, ungefähr 5 cm vom unteren Rand entfernt in geringem Abstand jeweils 1 Tropfen des zu trennenden Lösungsgemisches und läßt trocknen. Man stellt nun die Papierröhre in eine Schale, die wassergesättigtes Butanol enthält, und stülpt einen Glassturz darüber. Eine zweite Schale mit wasserdampfgesättigtem Butanol unter dem Glassturz sorgt für rasche Sättigung der Atmosphäre mit Butanol und Wasserdampf. Das Butanol beginnt in dem Papier aufzusteigen, die Bestandteile des Lösungsgemisches verteilen sich entsprechend ihrer Löslichkeit zwischen der stehenden wäßrigen Phase und der über sie hinwegstreichenden Butanolphase, mit der die aufgenommenen Anteile verschieden weit wandern. Die Wanderstrecken sind unter gleichen Bedingungen reproduzierbar und können zur Charakterisierung der einzelnen Substanzen dienen. Nach etwa 10 Std ist der obere Papierrand vom Butanol erreicht, das Chromatogramm wird getrocknet und anschließend werden die getrennten Substanzen mit einem geeigneten Reagens sichtbar gemacht, z. B. die Aminosäuren durch Besprühen mit Ninhydrin als blauviolette Flecke. Ist die Trennung nicht scharf genug, so kann ein zweites Lösungsmittel bei einem analog entwickelten Chromatogramm zur weiteren Trennung dienen. Das Papier wird nach dem ersten Lauf einfach um 90° gedreht und in dieser Richtung das zweite Lösungsmittel aufsteigen gelassen. Bezüglich der quantitativen Auswertung verweist der Verf. auf die kürzlich von TH. WIELAND[2] veröffentlichte verfeinerte Methode der Papierchromatographie. Als Anwendungsgebiete des Verfahrens werden erwähnt: Strukturerforschung von Eiweißkörpern, Studium von Fermentwirkungen, Trennung von Zuckerarten[3], von Fettsäuren, von Flavinen, von Blattfarbstoffen, von Purinbasen, von Harnbestandteilen, Reinheitsprüfung von Adrenalin und Penicillinen. Die Edelmetalle Gold, Silber, Palladium und Platin lassen sich in einem Butanol-Salzsäuregemisch trennen und noch in Spuren nachweisen. R. LANG.

Nach G. H. OSBORN und A. JEWSBURY[4] gelingt die *qualitative Trennung von Aluminium und Beryllium* durch Papierchromatographie auf

[1] Umschau **49**, 501 (1949).

[2] Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung TH. WIELAND, Die Trennung und Bestimmung der natürlichen Aminosäuren, S. 253 (Fortschritte der Chemischen Forschung 1. Bd., 1./2. Heft), Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.

[3] Einen ausführlichen Bericht über die Anwendung der Papierchromatographie zur Trennung, qualitativen und quantitativen Bestimmung der Zuckerarten findet man bei FR. CRAMER, Angew. Chem. **62**, 73 (1950).

[4] Nature **164**, 443 (1949).

Whatman-Papier Nr. 1 mit einer Mischung aus 80 Vol% n-Butanol und 20 Vol% konzentrierter Salzsäure als Waschflüssigkeit. Während der Aluminiumfleck sich kaum von seiner ursprünglichen Stelle verschiebt, wandert die Berylliumzone deutlich weiter abwärts. Die so getrennten Zonen werden mit einer alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin besprüht, wodurch sowohl das Aluminium als auch das Beryllium die Fähigkeit erlangen, bei ultravioletter Bestrahlung oder auch schon im Sonnenlicht zu fluorescieren. Die Fluorescenz kann durch nachträgliches Behandeln des getrockneten Streifens mit Ammoniakdämpfen noch verstärkt werden. Das Verfahren erscheint u. a. für die Spurensuche in „analytisch reinen" Salzen (Al in Be-Salzen, Be in Al-Salzen) wertvoll. Bei Anwendung anderer Lösungsmittel als des oben genannten wurden Komplikationen beobachtet, die möglicherweise auf Verunreinigungen des Papiers zurückgehen. Die R_F-Werte werden für Aluminium mit etwa 0,03, für Beryllium mit etwa 0,3 angegeben. R. Klockmann.

Nach M. Lederer[1] lassen sich *Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid* mit Hilfe der Papierchromatographie voneinander trennen. Als organisches Lösungsmittel dient Butanol-Ammoniak, das hergestellt wird, indem man 10 ml 15 n Ammoniaklösung mit 90 ml destilliertem Wasser verdünnt und mit 100 ml Butanol im Scheidetrichter ausschüttelt. Die Lösung der Kalium- oder Ammoniumsalze der Chlor-, Brom-, Jod- oder Rhodanwasserstoffsäure soll ungefähr 0,1 n sein. Man bringt einen Tropfen der Lösung auf den Filtrierpapierstreifen, 2,5 cm vom unteren Ende entfernt. Die Stelle wird mit Bleistift markiert. Dann wird das Papier für 24 Std in das Entwicklungsgefäß gebracht. Sofort nach dem Herausnehmen wird die Flüssigkeitsfront mit Bleistift markiert. Das Papier wird 10 min an der Luft getrocknet. — Jodid- und Rhodanid-Ionen wandern schneller als Bromid- und Chlor-Ionen. Sie können sichtbar gemacht werden, indem man eine Mischung von 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und 0,1 n Eisen (III)-nitratlösung mit Hilfe eines Zerstäubers auf den oberen Teil des Chromatogramms sprüht. Die unteren 4 cm dürfen nicht mit diesem Reagens besprüht werden. Der rote Fleck von Eisenrhodanid ist beständig, während der blaue von Jod in wenigen Minuten verblaßt. — Das ganze Papier wird dann mit 0,1 n Silbernitratlösung besprüht und zweimal mit 0,1 n Salpetersäure gewaschen, die oberflächliche Feuchtigkeit wird durch Pressen zwischen Filtrierpapier entfernt. Dann wird das Chromatogramm Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt, das für Jodid und Rhodanid braune Flecken erzeugt und einen länglichen Flecken für gleichzeitig vorliegendes Bromid und Jodid. Liegt nur eines von beiden vor, so wird ein runder Fleck gebildet.

Diese chromatographische Trennung der Halogenide ist nach Ansicht des Verfassers außerordentlich geeignet für organische Analysen, da 0,1 mg Halogenid zur Identifizierung genügt. U. Feldmann.

Über die Anwendung der Papierchromatographie auf die *Bestimmung freier Aminosäuren* im Gewebe der Ratte berichtet J. Awapara[2].

[1] Science (Lancaster Pa.) **110**, 115 (1949).

[2] J. of biol. Chem. **178**, 113 (1949).

Die Gewebeextrakte wurden nach einer früher bestimmten Methode hergestellt. Die chromatographische Analyse erfolgt nach den Angaben von WILLIAMS und KIRBY. Zur Untersuchung wird 0,1 ml Extrakt in 2 cm Abstand in möglichst gleichen Tropfen auf ein WHATMAN-Filtrierpapier Nr. 4 verteilt. Die Chromatographie wird innerhalb von 18 Std durch redestilliertes Phenol, welches mit Wasser gesättigt ist, durchgeführt. Der Ort der Aminosäuren wird durch eine 0,05%ige Ninhydrinlösung in Butanol bestimmt, die entsprechenden Papierstellen werden ausgeschnitten und mit 2 ml 1%iger Ninhydrinlösung und 1 ml 10%igem Pyridin durch 20 min langes Kochen im Wasserbad extrahiert. Die gefärbte Lösung wird auf 25 ml aufgefüllt und bei 570 mμ colorimetriert. Es ist auf diese Weise möglich, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glykokoll, Alanin, Threonin, Taurin und Serin voneinander zu unterscheiden, während die anderen Aminosäuren nicht voneinander getrennt werden können. K. HINSBERG.

Zur Chromatographie von *Nucleinsäure-Derivaten* schlagen R. MARKHAM und J. D. SMITH[1] folgenden neuartigen Weg ein: Die Nucleinsäure wird aus weiter unten ersichtlichen Gründen zunächst in ihr Purin- oder Pyrimidinderivat übergeführt und auf Papier (Sorte: „WHATMAN Nr. 1") chromatographiert. Nach dem Waschen mit n Butanol in ammoniakhaltiger Atmosphäre werden die Chromatogramme in leicht konvex cylindrischer Krümmung auf einem Streifen Photopapier („ILFORD Reflex Document No. 50") befestigt und in dieser Lage auf 120 cm Entfernung 1½ min lang einer bestimmten ultravioletten Strahlung ausgesetzt. Zur Erzeugung der letzteren bedienen sich die Verfasser einer Quarzlampe („Hanovia Homesun" 200 Volt, 450 Watt) in Verbindung mit 2 Quarzfiltern von je 22 mm wirksamer Öffnung, deren eines in 35 mm dicker Schicht trockenes Chlor, deren zweites in einer 30 mm-Schicht eine bestimmte Nickel-Kobaltmischung (350 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + 100 g $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$, zum Liter gelöst) enthält. Das durch diese Filter hindurchgelassene Licht entspricht hauptsächlich den Hg-Linien 2537 und 2650 Å, einem Wellengebiet, das speziell von Purin- und Pyrimidinabkömmlingen der Nucleinsäure in starkem Maße absorbiert wird. So zeichnen sich die den Nucleinzonen entsprechenden Stellen deutlich als helle Gebiete auf dunklem Untergrund ab (Abb. im Original). Die korrespondierenden Stellen im Filter können auf Grund dieser Orientierung herausgeschnitten, mit Wasser extrahiert und spektrophotometrisch bestimmt werden. Eine ausführlichere Darstellung der Methodik wird angekündigt. R. KLOCKMANN.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur. FRITZ FEIGL: *Chemistry of specific, selective and sensitive Reactions.* Translated by Ralph E. Oesper. XIV, 740 Seiten. Academic Press Inc. Publishers New York 1949. Preis geb. 13.50 $.

[1] Nature **163**, 250 (1949).

Nach einleitenden Ausführungen über die Begriffe Nachweisgrenze, Grenzkonzentration, spezifisch, selektiv usw. bespricht der Verfasser zunächst die wichtigsten Komplexe, die bei analytischen Vorgängen eine Rolle spielen. Dann folgt die Erörterung der Maskierung von Reaktionen und ihre Aufhebung sowie der Beschleunigung von Reaktionen z. B. durch Katalyse. Es folgt ein ausführlicher Abschnitt über den Einfluß gewisser Atomgruppierungen auf die Spezifität und Selektivität sowohl anorganischer wie organischer analytischer Reaktionen. Dann werden gewisse Regelmäßigkeiten hinsichtlich Löslichkeit im allgemeinen und des Einflusses bestimmter Radikale in organischer Bindung auf die Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln mitgeteilt. Schließlich wird die Bedeutung kolloidaler und photochemischer Vorgänge sowie von Fluorescenz-Erscheinungen für die analytische Chemie besprochen. Diese stichwortartigen Hinweise auf den Inhalt dieses Buches lassen erkennen, daß es zum Teil eine ausführlichere Darstellung gewisser Abschnitte des bekannten Buches: „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendung", Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, des gleichen Verfassers ist. Der Stoff wird jedoch in wesentlich umfassenderer Weise dargestellt und enthält, zum Teil in besonders ausführlicher Form, Erfahrungen der letzten Jahre, die an schwierig einzusehenden Stellen veröffentlicht sind. So ist übersichtlich und klar geordnet eine ungemeine Fülle von Material zusammengetragen, das sich in den verschiedensten Sparten der Chemie angesammelt hat. Das Buch wendet sich zunächst an den modernen Analytiker sowohl in praktischer wie wissenschaftlicher Tätigkeit. Darüber hinaus werden aber auch die übrigen Chemiker und selbst Biologen das Buch mit großem Nutzen lesen, da es ja Erfahrungen aus den verschiedensten Fachgebieten enthält. Dem ausgezeichneten Werk ist weite Verbreitung zu wünschen. A. Gehring.

Für die Bestimmung geringer Mengen von Sauerstoff in Kohlenwasserstoffgasen beschreiben J. S. Powell und P.C. Joy[1] einen handlichen Apparat, in welchem ammoniakalische Ammoniumchloridlösung in bekannter Weise an Kupfer mit dem Sauerstoff zur Reaktion gebracht wird (siehe Abb. 1). Der Sauerstoffgehalt wird dann aus der photometrisch bestimmten, in Lösung gegangenen Kupfermenge berechnet nach der Formel $O = \frac{0{,}099 \cdot g\,(L - l)}{V}$. Hierin bedeutet O = Sauerstoffgehalt in Vol%; g = mg Kupfer in 100 ml Lösung; L = ml Lösung im Behälterrohr; l = die an den Kupferspänen haftenbleibenden ml Lösung; V = ml Gasprobe. Die größte beobachtete Abweichung von dem empirisch festgestellten Faktor 0,099 g betrug 2,4%. Schwefelwasserstoff oder Mercaptane müssen aus den Gasproben durch Waschen in 2%iger Silbernitratlösung sorgfältig entfernt werden. Je nach dem Sauerstoffgehalt werden — bei 0,0002 bis 0,0008 Vol% Sauerstoff — bis 280000 ml Probe oder

[1] Analytic. Chemistry **21**, 296 (1949).

— bei 0,5 bis 2,5 Vol% — nur eine Füllung des Behälterrohres an Gas verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit soll 350 ml/min betragen.

An *Reagenzien* werden benötigt: a) *Ammoniakalische Ammoniumchloridlösung.* Man mischt 300 g analysenreines Ammoniumchlorid, 1 l Ammoniak und 1 l frisch destilliertes Wasser und filtriert. Die Lösung wird unter einem sauerstofffreien Gas in einer Anordnung aufbewahrt, daß man das Schutzgas bei Bedarf unter Druck zuleiten kann. b) *Standard-Kupferlösung*: 3,928 g krystallisiertes Kupfersulfat werden in genau 1000 ml der ammoniakalischen Ammoniumchloridlösung gelöst. 1 ml dieser Lösung enthält 1 mg Kupfer. c) Die *Kupferspäne,* in Form der bekannten Metallputzwolle, werden vor ihrer Benutzung in einer Gasflamme kurz geglüht, in das Absorptionsrohr gefüllt und hier durch Behandeln mit Lösung a) von der Oxydschicht befreit. *Bedienung des Apparates*: Zunächst stellt man das Volumen des Behälterrohres bis zu einer kurz unterhalb seines oberen Endes angebrachten Marke fest sowie die Menge der Lösung, welche an der Kupferwolle haften bleibt, wenn man die Lösung einige Zeit aus dem Absorptionsrohr hat abtropfen lassen. Den zusammengesetzten Apparat spült man dann mit einem inerten Gas durch. Nach Verbinden der Lösungs-Vorratsflasche mit dem linken Schenkel von Hahn *A* spült man den Apparat in allen seinen Teilen einschließlich der Hahnbohrungen wiederholt mit öfter erneuerter Reagens-Lösung durch und läßt diese durch Hahn *C* abfließen. Wenn die abgelassene Lösung auch nach Durchblasen von Luft farblos bleibt, wird das Behälterrohr des jetzt gebrauchsfertigen Apparates mit neuer Lösung gefüllt. Man läßt das Gas durch den linken Schenkel von *C* ein- und kurze Zeit durch den nach unten stehenden Schenkel von *C* austreten. Dann läßt man es das Absorptionsrohr passieren und durch den rechten Schenkel von *A* austreten. Etwas Lösung, die man in den Schlauch zwischen *B* und das Absorptionsrohr gebracht hat, sättigt das hindurchströmende Gas damit und verhindert so das Trockenwerden der Kupferspäne. Bei hohem Sauerstoffgehalt des Gases (0,5—2,5%) bringt man die abgemessene Lösung in das Absorptionsrohr und läßt das Gas einige Zeit durch das Behälterrohr strömen, worauf man nach entsprechender Umstellung der Hähne Gas und Lösung mindestens 3mal im Absorptionsrohr hin- und herfließen läßt. Die gebrauchte Lösung wird dann abgelassen und das Behälterrohr mit frischer Lösung gefüllt. Man leitet durch die abgelassene Lösung Luft, bis ihre Färbung nicht weiter zunimmt, und photometriert bei 640 mμ. Als Blindlösung dient der letzte, beim Reinigen des Apparates kupferfrei gebliebene Anteil Spüllösung. A. Eichler.

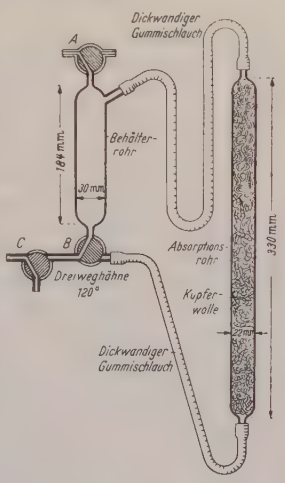


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung geringer Mengen Sauerstoff in Kohlenwasserstoffgasen nach J.S. Powell und P. C. Joy.

Der Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoffs in Gasen von K. Uhrig, F. M. Roberts und H. Levin[1] wurde von H. W. Deinum und J. W. Dam[2] vereinfacht und so umgestaltet, daß die Bestimmung mit nur 1 l

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 31 (1945).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 353 (1949).

Gasprobe von Normaldruck ausgeführt werden kann. Das Prinzip, den Sauerstoff in Gegenwart ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung auf metallisches Kupfer einwirken zu lassen und das dabei gelöste Kupfer jodometrisch zu bestimmen, wurde beibehalten. Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Mercaptane und Acetylen stören und müssen durch nacheinander erfolgende Behandlung mit Silbernitratlösung und festem Kaliumhydroxyd entfernt werden. Für die Beseitigung größerer Mengen von Acetylen wurde eine besondere Anordnung getroffen. A. Eichler.

Zur Natriumbestimmung in Aluminium und Leichtmetallegierungen gibt L. Bertiaux[1] eine Methode an, die gewisse Schwierigkeiten bestehender Verfahren vermeidet.

Eine Einwaage von 10 g Spänen wird in einer geräumigen Porzellanschale mit übergestülptem Trichter mit 60 ml Wasser und 160 ml Salzsäure portionsweise versetzt, zum Schluß unter Erwärmen. Zur Lösung gibt man Ammoniak (d = 0,925) zu, und zwar 10 ml mehr, als zum Erreichen des Neutralpunktes von Methylorange notwendig sind. Hierauf verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockene, nimmt den Trockenrückstand mit kochendem Wasser auf und spült die Lösung zusammen mit dem gut verteilten Niederschlag in einen Liter-Meßkolben, der aufgefüllt wird. Man filtriert dann durch ein trockenes Filter in einen 500 ml-Meßkolben bis zur Marke, wobei man die ersten 50 ml verwirft.

Die Lösung wird in einem Becherglas auf 200 ml eingeengt. Dann setzt man 10 ml Ammoniak (D = 0,925) hinzu, erwärmt auf 80° und fällt die Verunreinigungen mit 5%iger alkoholischer 8-Oxychinolinlösung aus. Man filtriert vom Niederschlag ab, wäscht mit warmem Ammoniakwasser (1 Vol. Ammoniak [D 0,925] + 19 Vol. Wasser) nach, vereinigt Filtrat und Waschwässer, engt auf 100 ml ein und säuert sodann gegen Methylorange mit Schwefelsäure 1:1 an. Die Lösung dampft man im gewogenen Platintiegel auf dem Wasserbad zur Trockene, erhitzt das zurückbleibende Natriumsulfat zunächst auf der Heizplatte bis auf 150°, steigert die Temperatur dann stufenweise über beginnende Rotglut bis 800°, hält 15 min lang auf dieser Temperatur und wägt nach dem Abkühlen. H. Zellner.

Zur Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen arbeiteten P. Urech, P. Müller und R. Sulzberger[2] ein Verfahren aus, das auf der Verflüchtigung des Magnesiums im Hochvakuum beruht. Da ein großer Teil von Aluminiumlegierungen neben Mg keine leicht verdampfbaren Metalle (wie Zn, Cd oder Pb) enthält, kann das Magnesium durch Zurückwägen des Metallrestes nach dem Glühen bestimmt werden. Aus Aluminiumlegierungen, die außer Mg noch Zn enthalten, können die Metalle gemeinsam verdampft und durch Wägen des Restes kann ebenfalls ihre Summe bestimmt werden.

Die Destillation von Mg bzw. von Mg + Zn wird in einer Vakuumapparatur vorgenommen, die aus Vor- und Hochvakuumpumpe (Hg-Dampfpumpe), Kühlfalle, Geisslerschem Rohr (zur Kontrolle des Vakuums), Verdampfungsrohr (Retorte mit eingesetztem Mehrfachtiegel) mit Kühler sowie aus einem elektrischen Ofen, der über die Retorte geschoben wird, besteht. Zur Analyse wird der aus einem Graphitblock mit 19 Bohrungen für die Aufnahme von 19 Legierungsproben bestehende Mehrfachtiegel mit den gewogenen Proben (Stäbchen von

[1] Chim. anal. **32**, 110 (1949).

[2] Helvet. chim. Acta **32**, 371 (1949).

4—6 mm Durchmesser) gefüllt und in den unteren Teil der Retorte (des Verdampfungsrohres) eingesetzt. Das Verdampfungsrohr wird an die Vakuumapparatur vakuumdicht angeschlossen, und über dasselbe wird der elektrische Ofen geschoben. Bei einer Ofentemperatur von etwa 850° und einem Druck von 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg verdampfen Mg und Zn innerhalb etwa 90 min quantitativ aus den Proben. Das Destillat kondensiert sich in dem oberen, gekühlten Teil des Verdampfungsrohres, also in dem Kühler. Nach Wegfahren des Ofens und Kühlen des Mehrfachtiegels durch über das Verdampfungsrohr geschobenen Aluminiumblock kühlt der Tiegel mit Inhalt in etwa 25 min so weit ab, daß die Proben herausgenommen und zurückgewogen werden können.

Die Ergebnisse sind sehr genau; für Mg-Gehalte von 0,2—10% ist die Streuung der Analysenwerte 0,01—0,02%, was bisher mit keiner chemischen oder physikalisch-chemischen Methode zu erreichen war. Mit der Apparatur können in 8 Std 3 Destillationen entsprechend 57 Bestimmungen durch einen Mann ausgeführt werden. F. Meyer-Wildhagen.

Über die Halbmikrobestimmung von Ammoniak durch Destillation in 4%ige Borsäurelösung berichten P. E. Machemer und W. M. McNabb[1].

Der zur Destillation benutzte Apparat ist in Abb. 1 skizziert. Das Kühlrohr hat an seinem unteren Ende acht 0,08 mm weite Öffnungen und taucht in 4%ige Borsäurelösung, die sich in einem 125 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben befindet. Zu einer Bestimmung verwendet man 10 ml der Borsäurelösung, von der 1 ml 2,3 mg Ammoniak absorbiert. Gemessene Mengen der Ammonsalzlösung pipettiert man in den Destillierkolben, gießt überschüssige 10%ige Natronlauge zu, verschließt sofort und destilliert bis auf 25 l ab. Ein 15facher Überschuß an Alkali genügt, um eine rasche und vollständige Destillation des Ammoniaks zu erreichen. Das Destillat titriert man mit 0,02 n oder 0,05 n Salzsäure unter Verwendung von Methylrot als Indikator.

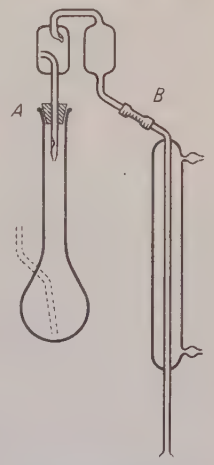


Abb. 1. Ammoniak-Bestimmungsapparat n. Machemer und McNabb.

Man erprobte die Methode an chemisch reinem Ammoniumchlorid. Der bei einzelnen Versuchsserien beobachtete mittlere Fehler betrug — 0,08; — 0,13; + 0,16 und — 0,03%. Die Abweichungen werden nicht geringer, wenn man die Destillationen in einer Apparatur mit Glasschliffen an Stelle der Gummiverbindungen bei *A* und *B* (Abb. 1) ausführt. In Gegenwart von Filtrierpapier destilliert man mit Wasserdampf, den man durch das gestrichelt angedeutete Rohr einleitet. Blindversuche mit der verwendeten Sorte Filtrierpapier sind dann nötig. Besondere qualitative Versuche zeigten, daß bei Anwendung von 25 ml 4%iger Borsäurelösung kein Ammoniak ungebunden blieb, wogegen mit 10 ml unbedeutende Ammoniakverluste entstanden. R. Lang.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 428 (1949).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Mikroelementaranalyse. J. B. Niederl und B. Whitman[1] beschrieben ein Verfahren der Mikro-C-H-Bestimmung, bei welchem die Substanz mit Kupferoxyd im Stickstoffstrom verbrannt wird. J. Unterzaucher[2] benutzte bei der Mikro-Dumas-Methode einen sauerstoffhaltigen CO_2-Strom zur Verbrennung der Probe. Dazu wird CO_2-Gas durch Wasserstoffperoxydlösung geleitet, die man durch einige Platindraht-Stückchen katalytisch zerlegt. Der so von CO_2 mitgenommene Sauerstoff genügt völlig zur Substanzverbrennung, der Sauerstoff-Überschuß wird durch eine Schicht von Cu gebunden, dessen größter Teil nicht erhitzt wird. A. Bennet[3] empfiehlt diese Methode zur C- und H-Bestimmung unter Benutzung von N_2 als Transportgas, das man durch 50 ml Wasserstoffperoxyd schickt, das mit Pt-Drähtchen katalytisch Sauerstoff entwickelt. Nach Durchgang durch einen Strömungsmesser und eine U-Röhre mit Ascarit und Anhydron tritt das Gas in den seitlichen Arm der Quarz-Mikroverbrennungsröhre ein. Die Verbrennungsröhre enthält einen Asbestpfropfen, auf den eine Schicht von 180 mm Kupfer und dann 150 mm CuO folgen. Beispiele belegen die Anwendbarkeit der Methode.

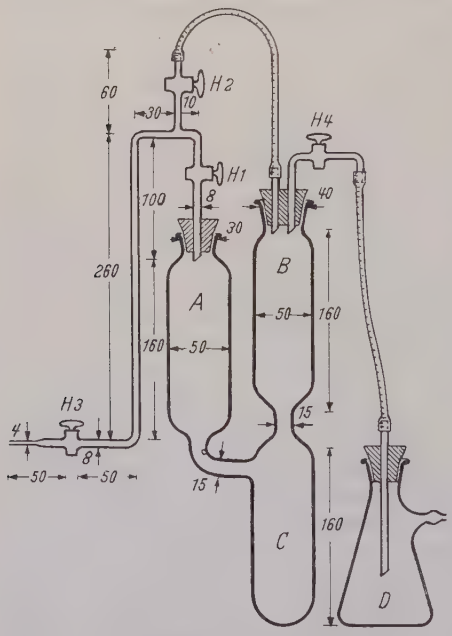


Abb. 1. CO_2-Entwickler nach M. F. Furter und G. Bussmann (Maße in mm).

Ein einfacher Kohlendioxydentwickler für die Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas wird von M. F. Furter und G. Bussmann[4] beschrieben. Das Gerät wird mit erbsen- bis haselnußgroßen Marmorstückchen, die mit HCl angeätzt, im siedenden Wasserbad erhitzt und im Vakuum luftfreigemacht werden, beschickt. In der entstandenen $CaCl_2$-Lösung läßt sich der luftfreie Marmor beliebig lange aufbewahren. Der Apparat (vgl. Abb. 1) ist ebenso zur Entwicklung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff usw. geeignet.

[1] Mikrochem. **11**, 274 (1932); vgl. diese Z. **100**, 424 (1935).
[2] Privatmitteilung an A. Bennett[3].
[3] Analyst (Lond.) **74**, 188 (1949).
[4] Helvet. chim. Acta **32**, 993 (1949).

Am Zylinder *A* wird das Gerät festgehalten, während dabei Zylinder *C* auf einem Korkring ruht. In *A* füllt man die Marmorstückchen ein. Über das Rohr am unteren Ende des Zylinders legt man das Filterplättchen eines GOOCH-Tiegels. *B* und *C* nehmen die Säure auf. Die verbrauchte Säure sammelt sich in *C*. Die oberen Zylinder verschließt man mit guten, weichen Gummistopfen. Durch das 3mal gebogene, mit 3 Hähnen versehene Rohr über *A* wird das Gas abgeleitet. Hahn *H* 2 gestattet, das Gas mit den Luftresten nach außen abzulassen. Von *H 2* aus strömt durch Gummischlauch das CO_2 nach *B*, um die Säure vor dem Eindringen der Luft zu schützen. Von *B* ist nach Absaugeflasche *D* ein Gummischlauch vorgesehen. *D* enthält etwas Natronlauge um überspritzende Säure und Säuredämpfe unschädlich zu machen. Das Glasrohr in *D* taucht nicht in die Natronlauge ein. Über *B* kann man mit *H 4* die Säure vor der Luft abschließen, die Füllung des Gerätes bleibt dann lange haltbar.

Nach Beschickung von *A* füllt man 15—20%ige HCl bei *B* ein, entlüftet durch Einwerfen einiger Marmorstückchen, öffnet *H 2* etwas, während *H 1* während des Betriebes immer offen bleibt, nach 5 min schließt man *H 2*, öffnet kurz *H 3* und läßt den Entwickler 20 min ruhen. Nach neuerlichem Entlüften durch Einwerfen von Marmor und Öffnen von *H 2* erhält man meist schon gute Mikroblasen.

Die jodometrische Mikrobestimmung von Brom wendeten JOSEPH F. ALICINO, ANNE CRICKENBERGER und BEATRICE REYNOLDS[1] auf die Analyse organischer Verbindungen an. 3—6 mg Substanz werden nach PREGL katalytisch verbrannt. Der Spiraleninhalt wird in einen 250 ml-Titrationskolben (Jodkolben) mit etwa 20–30 ml Wasser gespült. Dann setzt man 5 ml einer 20%igen Natriumdihydrogenphosphat-Lösung und 5 ml Hypochlorit-Lösung zu und erhitzt gerade zum Sieden. Man fügt nun 5 ml einer 50%igen Natriumformiat-Lösung zu, was von starkem Aufschäumen begleitet ist. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und versetzt mit 10 ml 9 n Schwefelsäure, 1 Tropfen 0,5 n Ammoniummolybdat-Lösung und etwa 1 g Kaliumjodid. Binnen 1—2 min titriert man das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung. Der beim Leerversuch gefundene Thiosulfatverbrauch ist vom Gesamtverbrauch abzuziehen. Die Übereinstimmung der gefundenen mit den theoretischen Br-Werten für die verschiedensten Br-haltigen Verbindungen ist sehr gut. H. FREYTAG.

Zur *Mikrobestimmung von Acetylgruppen* z. B. in acetylierten Alkaloiden änderte R. B. BRADBURY[2] die ursprünglichen Angaben von A. FRIEDRICH, H. STERNBERG und S. RAPOPORT[3] und späteren Bearbeitern[4] in der Weise ab, daß er bei Substanzeinwaagen von 5—10 mg zur Hydrolyse bei 100° nicht eine 25%ige wäßrige Lösung, sondern 0,5 g feste p-Toluolsulfosäure benützte. Auch soll zur Vermeidung von Fehlern die Hydrolyse sowie die nachfolgende Destillation der abgespaltenen Essigsäure mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser und in kohlensäure-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 755 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1139 (1949).

[3] Biochem. Z. **251**, 432 (1932); **286**, 20 (1936); vgl. diese Z. **112**, 119 (1938); **120**, 346 (1940).

[4] KUHN, R., u. H. ROTH: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933); vgl. diese Z. **102**, 362 (1935); Ind. Eng. Chem. Anal. **8**, 267 (1936); Mikrochemie **30**, 28 (1942).

freier Atmosphäre vorgenommen werden. Man destilliert unter vermindertem Druck von 50—60 mm in eine eiskalte Vorlage und vermeidet Überhitzung. Statt der Jodtitration, die mit unzureichenden Korrekturen für die freigewordene schweflige und Schwefelsäure verbunden ist, titriert man besser die Gesamtsäure aus Acetylgruppen und Sulfosäure alkalimetrisch mit 0,01 n Natronlauge. H. Zellner.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die direkte Titration von cis-Glykolen mit Bleitetraacetat beschreibt Richard E. Reeves[1]. Die oxydative Spaltung der Glykole mit Pb-tetraacetat ist durch R. Criegee u. Mitarb.[2] sowie R. C. Hocket u. Mitarb.[3] untersucht worden. Nun wurde gefunden, daß diese Reaktion genügend rasch erfolgt, um eine direkte potentiometrische Titration mit Pb- und Pt-Elektroden zu ermöglichen. Die Reaktionsfähigkeit gegen Pb-tetraacetat ist sogar so groß, daß andere Glykolgruppen den Titrationsendpunkt nicht merklich verschieben. Der Endpunkt entspricht bei Methyl-α-d-mannofuranose, cis-3,4-dioxytetrahydrofuran und 1,4-Anhydromannit der Addition von genau 1 Mol Pb-tetraacetat. Äthylenglykol, Methyl-α-d-glukopyranose, Methyl-α-d-mannopyranose oder 1,6-Dibenzoyl-2,5-anhydrosorbit stören nicht die Titration von Anhydroerythrit. Reduzierende Zucker hingegen verschieben den Endpunkt. cis-Hydroxylgruppen an einem Pyranose-Ring können mit Pb-tetraacetat direkt titriert werden.

Die Titration wird an 0,1—0,25 Millimolen cis-Glykol in 20—30 ml gereinigter Essigsäure oder in dessen wäßriger Lösung ausgeführt. Das Pb-tetraacetat wurde aus gereinigter Essigsäure hergestellt und gegen Thiosulfat nach der Methode von Hockett und Mitarbeiter[4] gestellt. Die Pb-Elektrode muß vor jeder Bestimmung mit 0,5 n Salpetersäure gereinigt und mit Wasser gespült werden. Die Zugabe des Pb-tetraacetats erfolgt zuerst rasch, nahe dem Endpunkt aber mit 0,2—0,4 ml/min. Bei nacheinander ausgeführten Titrationen sind die Potentiale nicht genau reproduzierbar, doch kann kein Zweifel über die Lage des Endpunktes bestehen. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Monothioäthylenglykol, $OHCH_2CH_2SH$, in kleinen Mengen arbeitete F. N. Woodward[5] eine Schnellmethode aus. Die Titrationsmethode mittels Jod nach P. Klason und T. Carlson[6], die Quecksilberchlorid-Methode nach J. R. Sampey und E. E. Reid[7] und die Kupferoleat-Methode nach G. R. Blond[8] geben zwar genaue Werte, sie eignen sich aber nicht für die Bestimmung kleiner Mengen der zu untersuchenden Substanzen. Das von den Verfassern vorgeschla-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 751 (1949).

[2] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 571 (1940); Lieb. Ann. **507**, 159 (1933).

[3] J. Amer. Chem. Soc. **68**, 930 (1946); **66**, 472 (1944).

[4] Hockett, R. C., M. T. Dienes, u. H. E. Ramsden: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1474 (1943).

[5] Analyst (Lond.) **74**, 179 (1949).

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 738 (1906); vgl. diese Z. **50**, 582 (1911).

[7] J. Amer. chem. Soc. **54**, 3404 (1932); vgl. diese Z. **96**, 459 (1934).

[8] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5**, 257 (1933); vgl. diese Z. **102**, 218 (1935).

gene Verfahren beruht auf der Tatsache, daß primäre, sekundäre und tertiäre Thiole mit Nitrosylchlorid unter Bildung gefärbter Thionitrite nach der Gleichung:

$$R \cdot SH + NOCl = R \cdot SNO + HCl$$

reagieren. In ähnlicher Weise reagieren Äthylmercaptan, Thiophenol und Triphenyl-thiocarbinol mit salpetriger Säure in wäßrig-alkoholischer Lösung und Ausbildung von Farblösungen, die aber nur in konzentrierten Lösungen stabil sind. Die Verfasser fanden, daß das kirschrote 2-Oxyäthan-1-thionitrit $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2SNO$, welches durch Einwirkung von Monothioäthylenglykol und wäßriger Na-nitritlösung in Gegenwart von Eisessig in alkoholischer Lösung entsteht, sowohl in konzentrierter, wie in verdünnter Lösung wenigstens 10 min beständig ist. Die Farblösung gehorcht über einen weiten Bereich (0,5—5 mg pro ml) dem Beerschen Gesetz; sie ist somit für eine colorimetrische Bestimmung sehr gut geeignet.

Die Messungen wurden in einem Spekker-photoelektrischen Absorptiometer unter Verwendung einer Küvette von 1 cm (10 ml Kapazität) und Grünfilter Nr. 5 vorgenommen. Zur Herstellung einer Standardkurve werden 6 ml einer Lösung von 0,5 g reinem Thiol in 100 ml absolutem Alkohol (oder Bruchteile davon mit Alkohol auf 6 ml ergänzt), mittels einer geeichten Pipette in die Küvette gegeben, dann gibt man genau 1 ml einer 4 n wäßrigen $NaNO_2$-Lösung und 2 ml Eisessig zu, so daß das Gesamtvolumen 9 ml ergibt. Das Maximum der Farbintensität bildet sich nach 5 min aus. Man mißt genau 3 min nach Zugabe des Eisessigs. Von der zu untersuchenden Probe wägt man so viel ein, daß 0,1 bis 0,4 g Monothioäthylenglykol darin enthalten sind, verdünnt mit absolutem Alkohol auf 50 ml, pipettiert 6 ml in die Küvette und verfährt weiter wie angegeben. Die Bestimmung kann in Gegenwart von Thiodiglykol quantitativ vorgenommen werden. Weder 2,2′-Dioxyäthylsulfid, noch Chloräthylchlorvinylsulfid reagieren mit HNO_2. E. Baertich.

Die Bestimmung von Aldehyden, Ketonen und Acetalen mit Hilfe der Hydroxylamin-Hydrochloridmethode wird von J. G. Maltby und H. R. Primavesi[1] neu beschrieben, wobei auf die Unterschiede bei Verwendung wäßriger oder alkoholischer Lösungen hingewiesen wird. Besonders der Umschlagspunkt des Indikators (Bromphenolblau oder Methylorange) ist abhängig von der Alkoholkonzentration und daher ist es notwendig, die Farbe gegen einen Leerwert zu titrieren und diesem jeweils dieselbe Menge Wasser oder Alkohol wie der Probe zuzusetzen.

Als Reagens verwendet man eine Lösung von 20 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 100 ml Wasser, die mit 95%igem Alkohol auf 1 l aufgefüllt wird. Hierauf setzt man 25 ml einer 0,2%igen Bromphenolblaulösung zu und stellt mit Alkali oder Säure auf den grün-roten Farbumschlag des Indicators ein. Von der Probe muß man so viel nehmen, daß zur Titration 10—20 ml 0,2 n Alkali verbraucht werden. Dies entspricht 0,002—0,004 Molen des Aldehyds. Man muß dann 70 ml Reagens zusetzen. Ein gleiches Volumen des Reagenses wird als Leerwert verwendet, und entsprechende Mengen Wasser, die dem Alkaliverbrauch entsprechen, werden zugesetzt. Man titriert zum erstenmal nach Ablauf von 5 min, das zweite Mal nach weiteren 5 min, weil einige höhere Aldehyde langsamer reagieren.

[1] Analyst. (London) **74**, 498 (1949).

Niedere Aldehyde bilden in alkoholischer Lösung sehr oft Acetale, die erst durch Erhitzen zerstört werden müssen, bevor die Titration in oben beschriebener Weise durchführbar ist.

Sehr schwache organische Säuren stören nicht, starke organische Säuren, wie Essig- oder Oxalsäure müssen aber vor dem Versuch durch Neutralisation ausgeschaltet werden. Das gleiche gilt für basische Proben, wie z. B. technischen Spiritus, der mit Pyridin vergällt ist. In besonders gereinigtem Butylalkohol wurde noch 0,02% Butyraldehyd gefunden. Für die Untersuchung von Isopropanol auf Aceton wird eine besondere Modifikation beschrieben. Dadurch, daß 2 Titrationen hintereinander ausgeführt werden, kann man zwischen schnell und langsam reagierenden Aldehyden unterscheiden. Wenn die Titrationszunahme mit der Zeit auf die Zeit Null extrapoliert wird, erhält man den Wert für die schnellreagierenden Aldehyde. K. Hinsberg.

Die Acetonbestimmung in Gegenwart von Acetophenon, die von V. J. Tichonova[1] empfohlen wird, beruht auf der Bildung eines rotvioletten Kondensationsproduktes von Aceton mit Furfurol — Difurfurylidenaceton. Acetophenon gibt mit Furfurol ein gelbes Kondensationsprodukt — Furfurylidenacetophenon. In einem Acetonacetophenongemisch wird bei Zugabe von Furfurol eine rotgelbe Färbung gebildet, deren Intensität colorimetrisch nach der Kondensationsmethode ermittelt wird. Es ist wesentlich, mit einem Furfurolüberschuß zu arbeiten.

Für die qualitative Bestimmung von Aceton wird 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit 5 ml 0,02 molarer wäßriger Furfurollösung und 1 ml 60%iger Kaliumhydroxydlösung geschüttelt. Nach 15—20 min wird 1 ml Reaktionsgemisch in 10 ml 60%iger Schwefelsäure gelöst. In Gegenwart von Aceton tritt eine rotgelbe Färbung ein. Bei zu hoher Ketonkonzentration kann die Bildung des gefärbten Kondensationsproduktes infolge der Bildung eines gesättigten Diketons zurückgedrängt werden. In diesem Fall ist eine Verdünnung der zu untersuchenden Lösung mit Alkohol erforderlich. Nach der vorgeschlagenen Methode kann Aceton noch bei 200fachem Überschuß von Acetophenon bestimmt werden. A. Trofimow.

Die Bedingungen für eine genaue Bestimmung von Acrylnitril und α, β-ungesättigten Carbonylverbindungen mit n-Dodecyl- und anderen primären Mercaptanen haben D. W. Beesing, W. P. Tyler, D. M. Kurtz und St. A. Harrison[2] näher untersucht. Man verwendet dazu eine 2,5%ige alkoholische Lösung von n-Dodecyl-Mercaptan, und zwar 10—50 ml für 20—200 mg Acrylnitril. Außerdem benötigt man einen Überschuß eines basischen Katalysators, z. B. 1 ml von 5%igem alkoholischen Ätzkali oder 5 Tropfen von Triton B (40%ige wäßrige Lösung von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd). Im zugestopften Kolben — zum Schutz gegen Luftoxydation und Verdunstungsverluste — läßt man 2 min oder nach Bedarf länger einwirken. Dann säuert man mit 1—2 ml Eisessig an, verdünnt mit etwa 75 ml Alkohol und titriert das nicht um-

[1] Ž. prikl. Chim. (russ.) (J. angew. Chem.) **22**, 1014 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1073 (1949).

gesetzte Mercaptan mit Jod bis zur schwachen Gelbfärbung. Bei der Bestimmung kleinerer Mengen von 2—30 mg Acrylnitril kann man den Mercaptan-Überschuß amperometrisch mit 0,005 n bis 0,025 n Silbernitratlösung nach I. M. KOLTHOFF und W. E. HARRIS[1] titrieren. Außer Luftoxydation verursacht Hydrolyse durch zu viel Wasser verhältnismäßig große Fehler. Die Reaktion wird als Anlagerung der R-SH-Gruppe an die Doppelbindung angesehen. H. ZELLNER.

Für die Bestimmung von Cyaniden schlagen L. G. UROSOVSKAJA und P. J. ZILINA[2] die Titration mit Nickelammoniumsulfat vor, die auf der Bildung des Komplex-Ions $[Ni(CN)_4]^{2-}$ beruht. Der Endpunkt der Titration ist an der Bildung von rotem Nickeldimethylglyoxim mit überschüssigem Nickelsulfat zu erkennen. Die Titration wird mit 0,1 n Nickelammoniumsulfatlösung durchgeführt, welcher man 2 ml Schwefelsäure (1,84) je Liter zusetzt. Die Indikatorlösung wird durch Lösen von 0,9 g Dimethylglyoxim in 160 ml 95%igem Alkohol hergestellt. Die zu titrierende Lösung wird auf 100 ml verdünnt und mit 1 ml 25%iger NH_4OH-Lösung und 0,5 ml Indikatorlösung versetzt. Stark alkalische Lösungen werden vor der Titration mit 0,1 n Säure neutralisiert. Die vorgeschlagene Methode gibt gut übereinstimmende Ergebnisse mit der argentometrischen Methode. A. TROFIMOW.

Zur mikroanalytischen Bestimmung flüchtiger Fettsäuren schlägt S. BLACK[3] ein Mikrodiffusionsverfahren an Stelle der Wasserdampfdestillation vor.

Der Apparat besteht aus einem 50 ml-ERLENMEYERkolben mit Schliffstopfen, in den 1 ml der zu untersuchenden Lösung und 1 ml 80%ige Schwefelsäure eingefüllt werden. Als Absorptionsgefäß dient ein kleines niedriges Gläschen von etwa 2 cm Durchmesser mit einem Stahlboden, welches auf den Boden des ERLENMEYERkolbens gesetzt wird. Es wird mit 1 ml 0,03 m K_2CO_3-Lösung beschickt, die 0,5% KNO_3 gelöst enthält. Nachdem die Diffusion der Säuren bei 100° beendet ist, wird das Einsatzgefäß herausgenommen und mit einer besonderen Mikrobürette titriert, wobei magnetisch gerührt wird. Zuerst wird eine äquivalente Menge 0,1 m Mononatriummalonat-Lösung zugesetzt, um die Kohlensäure auszutreiben und dann mit 0,1 n NaOH-Lösung und Phenolphthalein zurücktitriert. (Zeichnung siehe Original.)

Die Säuren lassen sich auch mit Äther extrahieren, dann in Natronlauge, welche 20% Natriumsulfat enthält, übertreiben und schließlich durch Diffusion bestimmen. Im ganzen können 0,2—2,0 Mikroäquivalente der Säuren mit einem Fehler von ± 0,03 Mikroäquivalenten bestimmt werden. Quantitativ sind die Ausbeuten bei Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure. Bei Caprylsäure tritt schon ein merklicher Verlust ein. Die Filtrate von Kupferkalkfällung sind gleicherweise brauchbar. Bei der Ätherextraktion muß man 15 ml Äther auf 3,2 ml wäßrige Lösung nehmen. Sie ist besonders geeignet für Säurebestimmung in Organen z. B. Leber, Gehirn und Muskeln. Acetessig-

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. **18**, 161 (1946); vgl. diese Z. **128**, 315, 319 (1948).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 740 (1949) [Russisch].
[3] Arch. of Biochem. **23**, 347 (1949).

säure und Citronensäure stören nicht. Von Aminosäuren stört Tryptophan am stärksten. Milch-, Brenztrauben- und Oxalessigsäure geben 20—50% einer flüchtigen Säure, β-Oxybuttersäure 50—60%. Glucose- und kohlenhydrathaltige Stoffe stören stark. Man muß dann mit einem empirisch gefundenen Korrekturfaktor arbeiten. Brenztraubensäure und Milchsäure können durch $KMnO_4$ bei 100—105° entfernt werden, dabei können aber Aminosäuren störend wirken. Die Oxydation ist daher von zweifelhaftem Wert. Acetessigsäure wird hierbei zu Essigsäure. Die Methode ist nicht spezifisch, einige Säuren können aber durch ihr Verteilungsverhältnis zwischen Wasser und Äther identifiziert werden.

K. Hinsberg.

Über die Bestimmung der Verseifungszahl stellten D. T. Englis und J. E. Reinschreiber[1] eingehende Untersuchungen an, um die Abweichungen zu klären, die trotz genauer Einhaltung der Koettstorferschen Vorschrift[2] und ihrer neuesten Ausführungsanweisungen gelegentlich auftreten. Nach sorgfältigster Bereitung der alkoholischen Kalilauge wurde der Umschlagspunkt von Phenolphthalein beim Titrieren mit Salzsäure mit und ohne Verseifung von Olivenöl und Seife verfolgt sowie potentiometrisch mit Glaselektrode und Pufferlösungen von Clark und Lubs der Umschlagspunkt kontrolliert. Es erwies sich, daß der Endgehalt an Äthanol nicht unter 35% sinken sollte[3]. Vermutete störende Einwirkungen von Kohlendioxyd konnten jedoch nicht deutlich bestätigt werden. Die potentiometrischen Titrationen erwiesen die Richtigkeit der offiziellen Verfahren, ohne vorläufig die nicht restlos befriedigende Übereinstimmung von Parallelproben erklären zu können. H. Zellner.

Für die Bestimmung der Verseifungszahl von Wachsen machen C. C. Paquot und R. Perron[4] genauere Angaben. Man arbeitet zweckmäßig mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittel-Gemisch, dessen Siedepunkt mindestens 10° höher als der Schmelzpunkt des zu untersuchenden Wachses liegt. Bewährt haben sich Gemische von Äthanol, Isopropylalkohol oder Butanol mit Dioxan.

Nach zweistündigem Kochen der Einwaage von 2 g Wachs mit 25 ml 0,5 n Lösung von KOH in Äthanol, Isopropanol oder Butanol und 20 ml Dioxan am Rückflußkühler mit Siedesteinen wird das überschüssige Alkali mit 0,5 n Salzsäure und Phenolphthalein titriert, wobei wenn notwendig durch Erwärmen eine Ausfällung fester Verseifungsprodukte vermieden wird. Stark gefärbte Lösungen werden mit etwa 25 ml heißem Wasser verdünnt. Man führt unter den gleichen Bedingungen eine Blindprobe aus. H. Zellner.

Die Adsorption von Zuckern an Entfärbungskohlen bei der Klärung von Pflanzenauszügen hat A. Bevenue[5] studiert. Er verwendet 0,2%ige

[1] Analytic. Chemistry **21**, 602 (1949).

[2] Diese Z. **18**, 199, 431 (1879).

[3] Anläßlich einer Überprüfung der Versuchsergebnisse stellten D. T. Englis, J. E. Reimschreiber und L. A. Wollermann (Analytic. Chemistry **21**, 1582 [1949]) fest, daß der Äthanolgehalt zwischen 34 und 72% liegen soll.

[4] Bull. Soc. Chim. France [5] **16**, 117 (1949).

[5] Analytic. Chemistry **21**, 586 (1949).

Zuckerlösungen und klärt jeweils mit 0,5 g Kohle in 100 ml Lösung. Während keine der untersuchten Kohlen Glucose und Fructose adsorbiert, wurde Saccharose zum Teil in erheblicher Menge festgehalten. Die Ergebnisse waren die gleichen, wenn eine Klärung mit Bleiphosphat vorausging. Die Versuche zeigen, daß man die an Glucose gewonnenen Ergebnisse nicht ohne weiteres auf andere Zucker übertragen darf.

L. Acker.

Über die colorimetrische Bestimmung von Lävulose in Gegenwart von Dextrose berichteten D. T. Englis und James W. Miles[1]. Zugrundegelegt ist die Reaktion mit dem Phenol-Reagens nach O. Folin und W. J. Denis[2] in 20%iger wäßriger Trinatriumphosphat-Lösung. Kocht man mit diesem Reagens Lävulose-Dextrose-Lösung 10 min lang, so erhält man eine Färbung, die das Durchlässigkeitsmaximum bei 420 mμ zeigt. Wegen geringerer Durchlässigkeit bei 650 mμ wurde ein mit einem Rotfilter versehenes Cenco-Sheard-Photelometer zur Messung benutzt. Voraussetzung für die Durchführung ist die vorangehende Bestimmung des Gesamtzucker-Gehaltes.

Die zur Bestimmung erforderlichen Eichkurven erhält man mit Hilfe von Lävulose-Lösungen, die 0,1; 1,0; 2,0; 4,0 und 8,0%ig sind. Hiervon werden je 5 ml in 100 ml-Meßkolben mit 5 ml Folin-Denis-Reagens versetzt. Nach 4 min neutralisiert man mit 10 ml 20%iger Trinatriumphosphatlösung. Dann erhitzt man die Kolben im siedenden Wasserbad 10 min lang und füllt zur Marke auf. Die Lösungen werden gegen eine Leerprobe colorimetriert, das Ergebnis wird als Extinktion E (1 cm Schichtdicke) ausgedrückt. Mit gleichem Erfolg kann man auch von 15 statt von 5 ml ausgehen. Zur Analyse von Gemischen verfährt man in gleicher Weise.

Der E-Wert einer gegebenen Lösung von Lävulose und Dextrose wird zunächst auf die Lävulosekurve bezogen. Man gewinnt so angenähert die Lävulosemenge. Diese Größe wird von der bekannten Gesamtzuckermenge abgezogen, wodurch angenähert die Dextrosemenge erhalten wird. Diesen Wert bezieht man auf die Dextrosekurve und liest den entsprechenden E-Wert ab, den man vom experimentellen abzieht, woraus sich der korrigierte Lävulose-E-Wert ergibt, mit dessen Hilfe aus der Kurve die gesuchte Lävulosemenge abgelesen wird.

Genauere Ermittlung, bei der dieses Ergebnis als erste Annäherung benutzt wird, ist nach D. T. Englis und H. C. Becker[3] durchführbar. H. Freytag.

Zur chemischen Bestimmung von Inosit in Gegenwart von Kohlenhydraten benutzen P. Fleury und A. Recoules[4] die Oxydation mit Perjodsäure. 1 Mol Inosit gibt mit HJO_4 1,2 bis 1,3 Mol CO_2 neben Ameisensäure und Glykolsäure. Die CO_2-Entwicklung ist praktisch nach 4 Std beendet. Die Menge des entwickelten Kohlendioxyds bildet ein Maß für den vorhandenen Inosit. Die CO_2-Bestimmung erfolgt aus der Druckzunahme nach dem Verfahren von Warburg. Vor der Inosit-Bestimmung muß man die Kohlenhydrate durch Behandlung

[1] Analytic. Chemistry **21**, 583 (1949).
[2] J. biol. Chem. **12**, 245 (1912); vgl. diese Z. **53**, 659 (1914).
[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 145 (1939).
[4] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31** 256 (1949).

der Ansätze mit Magnesiumoxyd bei 100° zerstören[1]. Inosit bleibt vollkommen unangegriffen. Nach der Behandlung mit MgO wird der getrocknete Rückstand erschöpfend mit Alkohol-Äther unter Zusatz von etwas Schwefelsäure extrahiert. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und dann der Rest der Probe in Warburggefäßen mit KJO_4 bei 30° behandelt. Man kann 0,1 bis 1,8 mg Inosit bestimmen.

Man nimmt 15—30 ml einer Probe in einen Erlenmeyer-Kolben, der 1 g MgO enthält und erhitzt mit absteigendem Kühler 30 min im Wasserbad auf 100°. Danach ersetzt man das abdestillierte Wasser, schüttelt einige Stunden mechanisch, zentrifugiert, entnimmt einen aliquoten Teil und verdampft mit einem Luftstrom auf dem Wasserbad, zuletzt unter Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat. Man trocknet dann vollständig im Exsiccator und extrahiert mit einer Mischung von 2 ml absolutem Alkohol und 8 ml Äther, 10 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen 0,2%iger Methylviolettlösung. Der Indikator soll grün bleiben, sonst muß mehr Schwefelsäure zugesetzt werden. Indem man kurz aufkocht und heftig schüttelt, entfärbt sich das Pulver mehr und mehr. Zum Schluß läßt man 18—24 Std auf Eis stehen, zentrifugiert, gießt die Lösung ab und verdampft auf dem Wasserbad. Den Rückstand löst man in 5 ml Wasser, entnimmt davon 1 ml, gibt 1 ml 0,5 n HJO_4-Lösung in Warburg-Gefäßen zu, liest die Druckdifferenz nach 4 Std ab und berechnet den Inositgehalt unter Berücksichtigung, daß bei 0,3—0,5 mg Inosit 0,1—0,17 mg, bei 0,6—1 mg Inosit 0,2—0,3 mg und bei 1,2 mg Inosit 0,32 mg verlorengehen. Erst bei Mengen über 1 mg Inosit ist Sättigung des Extraktionsmittels mit Inosit erreicht, der Fehler also konstant. Berechnung unter Berücksichtigung des oben angegebenen Fehlers ergibt, daß mit zunehmendem Glucose- oder Lävulosegehalt der Verlust an Inosit zunimmt. K. Hinsberg.

Die colorimetrische Bestimmung von m- und p-Kresol in ihren Gemischen beschreiben S. A. Savitt, A. M. Goldberg und D. F. Othmer[2]. Die neue Methode beruht auf der Nitrosophenol-Reaktion und auf dem Verfahren von L. Lykken, R. S. Treseder und V. Zahn[3].

Die Vergleichslösungen bereitet man durch Einwägen von 0,1—0,01 g p-Kresol in einen 100 ml-Meßkolben und Verdünnung zur Marke mit Pufferlösung (800 ml Eisessig, 150 ml 10%iger Kalilauge und 50 ml Wasser). Man schüttelt gut durch und bestimmt die Kresolkonzentration in mg/ml. Mittels Pipette überträgt man aliquote Teile der Stammlösung, entsprechend 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1 und 1,2 mg p-Kresol je ml in 50 ml-Meßkolben und ergänzt mit Pufferlösung auf 5 ml. Dann versetzt man mit 5 Tropfen 36 n Schwefelsäure und 2 Tropfen gesättigter $NaNO_2$-Lösung, vermischt und läßt 15—30 min stehen. Langsam läßt man in jeden Meßkolben alkoholische Ammoniaklösung (450 ml entwässerten Äthyl- oder Isopropylalkohol, 300 ml 14 n NH_4OH-Lösung und 250 ml Wasser) bis zur Marke zufließen und kühlt mit Eiswasser auf Raumtemperatur ab. Die Lösungen bleiben über Nacht stehen. Man bestimmt dann die Colorimeter-Ablesungen unter Benutzung eines 492 mμ-Lichtfilters. Leerproben unter Auslassung des Kresols werden gleichzeitig hergestellt. Die Nullablesung stellt man auf diese Leerproben ein. Je Analyse werden 3 Blindproben vorgenommen.

Beim m-Kresol wird in gleicher Weise verfahren.

---

[1] Fleury, P., und M. Joly: J. pharm. Chim. **26**, 341 (1937).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 516 (1949).

[3] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 103 (1946).

Zur Konstruktion der Eichkurven stellt man 5 Reihen von Gemischen der m- und p-Kresollösungen her, so daß jede der Reihen dem Bereich von 0,7 bis 1,2 mg Kresol/ml entspricht. Für jede der Reihen verfährt man wie folgt: In 50 ml-Meßkolben pipettiert man von der p-Kresol-Vergleichslösung 1,0, 0,9 bis 0,1 ml. In den gleichen Kolben ergänzt man diese Mengen mit der m-Kresol-Vergleichslösung auf 1,0 ml. Man verdünnt mit dem Puffer auf 5 ml und entwickelt wie geschildert die zu colorimetrierende Färbung.

Da die Kresole unter gegebenen Bedingungen dem Beerschen Gesetz folgen, so erhält man beim Auftragen der Gewichtsprozente und der zugeordneten Ablesungen Gerade, den einzelnen Kresolgemischen entsprechend. In einem anderen Koordinatensystem zeichnet man die relativen Intensitäten der verschiedenen Konzentrationen der reinen und gemischten Kresole ein. Da die Linien für die reinen Komponenten Gerade sind, so sind die Kurven auch für die einzelnen Gemische dazwischenliegende Gerade, deren Verlauf durch graphische Teilung ermittelt wird. Dann verbindet man die Punkte konstanter Gewichtsprozente. Wenn die Kresolkonzentration in mg/ml bei einem unbekannten Kresolgemisch und die Colorimeterablesung bekannt sind, so läßt sich aus dem Kurvenbild die Zusammensetzung in Anteilen von m- und p-Kresol ablesen. H. Freytag.

Eine colorimetrische Bestimmung der Pikrinsäure in Pikraten schildert R. Stöhr[1].

In 1 ml einer 20%igen Lösung von entwässertem Natriumcarbonat oder in 1%iger NaOH-Lösung löst man eine 0,5—2,5 mg Pikrinsäure entsprechende Menge der Pikrate. Dann fügt man 5 ml einer 0,6%igen Glucoselösung (entsprechend 30 mg Glucose) und Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 11 ml zu. Hierauf erhitzt man 10 min im siedenden Wasserbad, kühlt und füllt auf genau 12,5 ml auf. Man colorimetriert gegen eine Vergleichslösung, die wie folgt bereitet wird: 5 ml der erwähnten Glucose- und 1 ml der betreffenden Alkalilösung werden wie die Probe behandelt. Nach Kühlung setzt man 1 ml einer 0,1%igen Pikraminsäurelösung zu und füllt mit Wasser auf 12,5 ml auf. Zur Messung wurde ein Klett-Colorimeter benutzt. Die Schichtdicke des Standards betrug 20 mm.

Das Verfahren gestattet die Bestimmung des Molekulargewichtes organischer basischer Substanzen in Pikraten bekannter Konstitution oder die Bestimmung des Äquivalentgewichtes in Pikraten unbekannter Konstitution. H. Freytag.

Die Oxydation von Vanillin zu Vanillinsäure in ihrer Bedeutung für die Vanillinbestimmung wurde von D. T. Englis und M. Manchester[2] untersucht. In verdünnten Lösungen, wie sie für die colorimetrische Vanillinbestimmung mit dem Reagens nach Folin-Denis verwendet werden, wird Vanillin innerhalb weniger Wochen fast völlig zu Vanillinsäure oxydiert. Die Unkenntnis dieser Tatsache kann besonders bei der Vanillinbestimmung in wäßrigen Aromen zu Irrtümern führen, insbesondere auch deswegen, weil Vanillinsäure eine stärkere Reduktionswirkung gegenüber dem angegebenen Reagens zeigt als Vanillin und deshalb zu erhöhten Werten führt. Die Umwandlung des Vanillins zu Vanillinsäure ließ sich an Hand des UV-Absorptionsspektrums eindeutig

[1] Biochemic. J. **44**, 35 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 591 (1949).

verfolgen. Die absorptionsspektrographische Bestimmung liefert unter Auswertung der für Vanillin charakteristischen Maxima bei 2300 und 3800 Å zuverlässigere Werte als das colorimetrische Verfahren.

L. Acker.

Die jodometrische Bestimmung von Grignard-Verbindungen ist nach B. Champetier und R. Kullmann[1] der gasometrischen und der acidimetrischen Methode vorzuziehen.

Man läßt nach A. Job und Reich[2] 1 ml der Organomagnesiumlösung aus einer Pipette in den mindestens 4fachen Überschuß von Jodlösung fließen und titriert dann den Jodüberschuß mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. Man benutzt eine Lösung in wasserfreiem Äther oder besser in Benzol. Der Titer der Thiosulfatlösung wird wie üblich gegen $K_2Cr_2O_7$ eingestellt.

Die Verfasser überprüften das Verfahren an Lösungen von Äthylmagnesiumbromid, deren Gehalt durch sorgfältige Zugabe gemessener Mengen Wasser (in Äther gelöst) in genau definierter Weise geändert wurde. Die jodometrisch gefundenen Zahlen stimmten mit den berechneten Werten auf etwa 1% überein, wenn die Konzentrationen der Organomagnesiumverbindung zwischen 0,1 n und 2 n lagen.

H. Zellner.

Die Trennung und Bestimmung von tertiären Arsinen in Mischungen von Arsenchlorid und primären, sekundären und tertiären Arsinen beschreibt J. Prat[3]. Bei Oxydation der chlorhaltigen Verbindungen mit H_2O_2 unter Umwandlung in wasserlösliche Arsensäureverbindungen bleibt tertiäres Arsin unangegriffen, wenn man durch Laugenzusatz dafür sorgt, daß freiwerdendes Chlor zu Natriumchlorid gebunden wird. Die Konzentration der Lauge richtet sich nach der jeweiligen Verbindung, z. B. 9 n für Tri-β-chlorvinylarsin, 2,5 n für Triphenylarsin; die Verdünnung von H_2O_2 wechselt dabei von 5—20 und mehr Vol%. Die entstandenen wäßrigen Lösungen werden mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und darin das tertiäre Arsin mit Bromid-Bromat bestimmt.

H. Zellner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Eine Abänderung der mikroanalytischen Reinheitsprüfung in Lebensmitteln zur Anwendung bei der Prüfung von Trockenfrüchten beschreiben R. C. A. Bradshaw und J. B. M. Coppock[4].

Einzelheiten der von ihnen verwendeten Apparatur sind aus der Abb. 1 zu entnehmen. Die Gaze B bzw. B' (2,5 mm Maschenweite) hat die Aufgabe, fleischige Teilchen zurückzuhalten. Die Säulen A und A' sind an ihrem unteren Ende mit groben Sinterplatten verschlossen. Die seitlichen Stutzen führen mit Hilfe

[1] Bull. Soc. chim. France [5] **16**, 693 (1949).
[2] Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 1414 (1936).
[3] Chim. anal. **32**, 111 (1949); vgl. Mém. serv. chim. État **33**, 385, 391 (1947).
[4] Analyst **74**, 300 (1949).

von Schlauchverbindungen und rechtwinklig gebogenen Glasröhren in einen Scheidetrichter (2 l), der durch einen Glasstab D und einen Gummistopfen E verschließbar ist. In den Trichter werden zu Beginn 800 ml Flugbenzin (Aviation spirit) und 900 ml Wasser eingefüllt. In die Säulen A und A' werden jetzt je 50 g Trockenobst eingetragen. Durch die Stutzen K und K' läßt man Wasser bis zu halber Höhe einlaufen. Mit einem Druck von 8 mm Hg und einer Geschwindigkeit von etwa 6 l pro Minute wird Luft durch die Filterplatten J und J' eingeblasen. Luft- und Wasserstrom müssen so reguliert werden, daß das zu untersuchende Gut sich in ständiger Bewegung befindet und fortlaufend Wasser durch B und B' nach C übergeblasen wird. Das Wasser scheidet sich unten ab, während der mitgeführte Schmutz in der Grenzfläche der beiden Schichten festgehalten wird. Der Glasstab D wird etwas gelockert, so daß das Wasser in dem Maße abfließt, wie der Zulauf erfolgt. Die ganze Behandlung dauert 30 min. Nach dieser Zeit muß das überlaufende Wasser klar sein, andernfalls muß die Behandlung fortgesetzt werden. Zum Schluß wird das Wasser bis auf einen kleinen Rest abgelassen. Der Inhalt des Scheidetrichters wird dann durch ein Filter gegossen. Dieser Rückstand wird mikroskopisch untersucht. L. Acker.

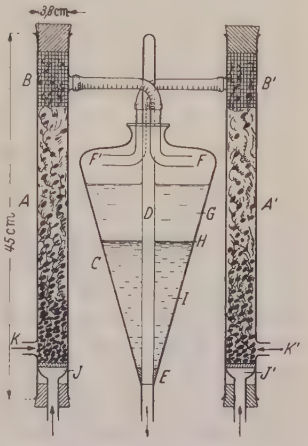


Abb. 1. Apparat zur Reinheitsprüfung von Lebensmitteln nach Bradshaw und Coppock.

Die Bestimmung der Grädigkeit eines Pektins in Zuckergelees wird von W. A. Bender[1] so vorgenommen, daß das nach bestimmter Vorschrift hergestellte Gelee in Scheiben von 6—7 mm Dicke geschnitten wird und die Scheiben dann in einem Tarr-Baker-Gelometer auf ihre Festigkeit geprüft werden. Dabei drückt auf die Oberfläche der Scheibe ein beweglicher Kolben, auf dem ein allmählich ansteigender Luftdruck lastet. Der Druck, bei dem die Scheibe zerdrückt wird, abgelesen in cm eines Wassermanometers, ist ein Maß für die Festigkeit des Gelees und damit für die Güte des Pektins. Der zeitliche Anstieg des Luftdrucks ist genau festgelegt. Ausführliche Beschreibung der Apparatur, genaue Vorschrift und Umrechnung der abgelesenen Drucke in Grade im Original. L. Acker.

Zur Bestimmung von Milchfett, Kokosnußöl und Palmkernöl in Margarine hat K. A. Williams[2] eine graphische Methode von E. R. Bolton, H. D. Richmond und C. Revis[3] vereinfacht. Von den Proben werden Reichert-Meissl-, Polenske- und Kirschner-Zahl bestimmt. Mit Hilfe von Kirschner- und Polenske-Zahl kann aus einem Kurvenbild der Prozentgehalt an Milchfett abgelesen werden. Nun wird für jedes Prozent Milchfett ein Betrag von 0,3 von der Reichert-Meissl-Zahl abgezogen. Mit dieser korrigierten Reichert-Meissl-Zahl und Polenske-Zahl kann man aus einem zweiten Kurvenbild den Anteil an Palmkernöl oder Kokosnußöl ablesen. L. Acker.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 408 (1949).
[2] Analyst **74**, 508 (1949).
[3] Analyst **37**, 183 (1912).

Die Bestimmungen von Fett, Eiweiß und Rohfaser nach den Vorschriften der Fertilisers and Feeding Stuffs Regulations (1932) wurden von E. M. Hall, W. V. Lee, O. Ormerod und E. T. Williams[1] einer kritischen Überprüfung unterzogen. Bei der Fettbestimmung wird 3 Std mit Petroläther extrahiert, worauf nach nochmaliger Zerkleinerung das zu extrahierende Gut noch eine Stunde mit dem gleichen Lösungsmittel behandelt wird. Bei zuckerhaltigem Material ist eine vorherige Extraktion mit Wasser vorgeschrieben. Die letzte Methode liefert jedoch etwas zu niedrige Werte, teils infolge Bildung von Seifen aus den freien Fettsäuren, teils infolge Neubildung von Fettsäuren beim Trocknen des feuchten Materials. Die Verluste können bis zu 1,5% betragen. Nach eingehenden Untersuchungen der Verfasser erübrigt sich ein vorheriges Ausziehen mit Wasser, wenn die Zuckerstoffe nicht mehr als 25% betragen. Bei der Eiweißbestimmung sind zur Zerstörung von 1 g Substanz im Kjeldahl-Kolben 25 ml konzentrierte Schwefelsäure, 8—18 g Na_2SO_4 und etwas Selen erforderlich. Es zeigte sich, daß man dabei mit 0,1 g Selen auskommt. Bei höheren Selengaben sollen sogar niedrigere Stickstoffwerte erhalten werden. Von den untersuchten Katalysatoren wirkt Quecksilber am raschesten, dann folgt Selen und schließlich Kupfersulfat. Bei Verwendung von Selen soll noch 2½—3 Std nach Klarwerden des Aufschlusses weiter erhitzt werden, um Maximalwerte erreichen zu können. Bei der Rohfaserbestimmung sind die erhaltenen Werte abhängig von der jeweiligen Laboratoriumstechnik, wobei der Zerkleinerungsgrad der Probe und die Art des Kochens beim Aufschluß von maßgebendem Einfluß sind. L. Acker.

Die Schnellbestimmung von Fett in Würsten führt A. Talbot[2] folgendermaßen aus:

Etwa 2 g zerkleinerte Wurst trägt man in ein Butyrometer ein, das bereits 10 ml Schwefelsäure (D = 1,820 bis 1,825) enthält. Nach Zugabe von 1 ml Amylalkohol wird mit Wasser von 80° bis zum Hals aufgefüllt. Nach Schütteln bis zur völligen Auflösung stellt man das Butyrometer in ein Wasserbad von 68° und zentrifugiert anschließend 5 min. Die nach kurzem Einstellen in das gleiche Wasserbad abgelesenen Werte sind mit 11,2 zu multiplizieren, worauf man nach Division durch das Probengewicht den Fettanteil in Prozenten erhält. Die Übereinstimmung mit den durch Soxhlet-Extraktion erhaltenen Fettgehalten wird als gut bezeichnet. L. Acker.

Bei der Bestimmung von Coffein in Kaffee und Kaffee-Erzeugnissen lehnen A. und D. J. Taylor[3] Zinkferrocyanid als Klärungsmittel ab, da es nach ihren Erfahrungen besonders bei längerem Stehen Coffein adsorbiert. Sie verwenden deshalb Bleiacetat und verfahren im übrigen wie folgt:

Die coffeinhaltige Lösung wird in einem 100 ml-Meßkolben auf 70 ml verdünnt, mit 5 ml einer 20%igen Bleiacetatlösung tropfenweise unter Schütteln versetzt, aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat wird mit festem Natriumoxalat

[1] Analyst **74**, 438 (1949).
[2] Analyst **74**, 462 (1949).
[3] Analyst **74**, 463 (1949).

entbleit und erneut filtriert. 50 ml des Filtrates werden in einem Scheidetrichter nach Zugabe von 5 ml wäßrigem Ammoniak nacheinander mit 40, 30, 20 und 10 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Anszüge wäscht man mit 10 ml Natronlauge und trennt dann die Chloroformschicht ab. Die Lauge wird mit 15 ml Chloroform nachgewaschen. Die Chloroformlösungen werden eingedampft, der Rückstand von unreinem Coffein wird in wenig heißem Wasser gelöst. Nach Überführen in einen KJELDAHL-Kolben erfolgt die Stickstoffbestimmung in der üblichen Weise.

L. ACKER.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Atmosphärische Luft. Über ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren von *hochverdünntem Ozon in der Luft oder in Sauerstoff* berichten YVONNE DORTA-SCHAEPPI und W. D. TREADWELL[1]. Um Ozongehalte von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ Vol% zu erfassen, müssen Gasmengen von etlichen Litern, möglichst ohne merkliche Änderung des Gasdruckes auf das Reagens zur Einwirkung gebracht werden. Hierzu wurde der in Abb. 1 wiedergegebene Absorptions- und Titrationsapparat benutzt.

In dem Pendelkugellager 1 hängt der aus Glas geblasene Rotor 2, der mit seiner offenen Spitze in die 2—3 ml betragende Absorptionsflüssigkeit taucht. Bei etwa 2000 Umdrehungen/min saugt der Rotor die Flüssigkeit empor und zerstäubt sie durch 4 feine Öffnungen am oberen Rande. Die Lösung fließt in die Spitze, im Kreislauf zurück und wird auf ihrem Wege von dem bei 4 eintretenden und bei 3 austretenden Gase bespült. Bei 7 ist eine Pt-Sonde angeschlossen und ein Anschluß 6 für eine Kalomelelektrode vorgesehen, so daß die Titration des $Na_2S_2O_3$ in dem Absorptionsgefäß selbst vorgenommen werden kann. Durch Ansatz 5 wird die Mikrobürette eingeführt.

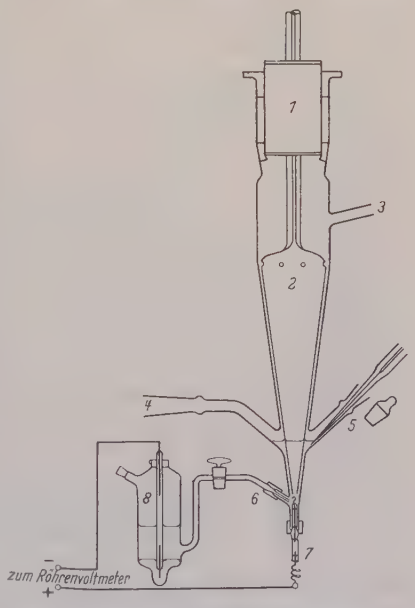


Abb. 1. Absorptions- und Titrationsapparat zur Ozonbestimmung nach DORTA-SCHAEPPI und TREADWELL.

Für die colorimetrische O_3-Bestimmung eignen sich verdünnte KJ-Lösungen nicht, weil das freigesetzte Jod stark ausgespült wird. Günstige Resultate werden dagegen mit Indigo-Lösungen erhalten. Aus gereinigtem Indigo wurde eine 10^{-3} m Indigolösung, die als Stammlösung galt, hergestellt und ihr Titer durch Reduktion im Cd-Reduktor zur Küpe und nachherigen Titration mit $FeCl_3$ festgestellt.

[1] Helvet. chim. Acta **32**, 356 (1949).

Die Ausbleichung der Indigolösung erfolgt auch in hochverdünntem Ozon proportional der angewendeten Menge des Ozons. Da der Wirkungswert des Ozons sehr von der Acidität der Indigolösung abhängt, muß mit gepufferten Lösungen gearbeitet werden. In diesen Lösungen (p_H 6,85) wird zur Ausbleichung von 1 Mol Indigo 1 Mol O_3 verbraucht. Die Oxydation des Indigos erfolgt also sehr wahrscheinlich zu Isatin.

Zur colorimetrischen Bestimmung werden je 1 ml $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ m Indigolösung, die mit Phosphatpuffer aus 0,1 m Na_2HPO_4-Lösung und 0,1 m KH_2PO_4-Lösung auf p_H 6,85 gebracht wurden, in dem Absorber Abb. 1 vorgelegt und steigende Zeiten mit dem Ozonstrom oxydiert, worauf die Lösung nach dem Verdünnen auf 10 ml in einer 3 cm- und einer 5 cm-Cüvette mit Gelbfilter Hg578 gemessen wird.

Man kann auf diese Art Ozonmengen von 0—1,8 γ bei Konzentrationen, wie sie in der Erdnähe vorkommen, quantitativ erfassen, sofern ein genügend intensiver Kontakt des Gases mit der Farblösung hergestellt wird. F. Meyer-Wildhagen.

Zum Nachweis und zur raschen Bestimmung von *Kohlenmonoxyd in Luft* haben J. W. Cole, J. M. Salsbury und J. H. Yoe[1] eine Methode ausgearbeitet, welche wie die von R. D. Polis, L. B. Berger und H. H. Schrenck[2] angegebene auf der Bildung von *Molybdänblau* beruht. In einem speziell für diese Messungen konstruierten photoelektrischen Instrument wird die durch die Molybdänblaubildung verursachte Stromstärkeabnahme gemessen. Als Reagens dient Palladium(II)-silicomolybdat, mit dem feinkörniges, durchsichtiges Silicagel imprägniert ist. In Anwesenheit von CO übergeht die Farbe des Reagenses von Gelb über Grün in Blau. Es ist mittels dieses in etwa 1 min durchführbaren Verfahrens möglich, Kohlenmonoxyd-Gehalte von 0,0001—1% mit einer Genauigkeit von ungefähr 10% zu bestimmen.

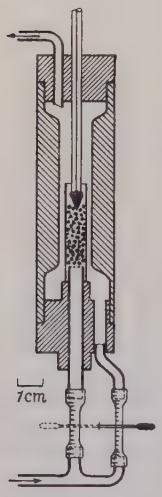


Abb. 2. Apparat zur Kohlenoxydbestimmung nach Ch. H. Lindsley und J. H. Yoe.

Ch. H. Lindsley und J. H. Yoe[3] bestimmen den *Kohlenoxyd-Gehalt der Luft* aus der Temperaturerhöhung, die bei der Verbrennung des Kohlenoxydes an dem Katalysator Hopcalit[4] auftritt.

Der zur Durchführung des Verfahrens dienende Apparat ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Hauptteile des Apparates sind aus Catalin, einem gut isolierenden Phenolharz, hergestellt. Zur Gaszuleitung dienen Glasröhren. Der feinkörnige Katalysator (etwa 1 g) befindet sich in einem Zylinder aus dünnem Kupferblech. Das Stabthermometer mit 0,1°- oder 0,2°-Teilung soll eine möglichst kleine Quecksilberkugel oder ein dem vorliegenden Zweck besonders angepaßtes Quecksilbergefäß besitzen. Das Gas muß vor Eintritt in den Verbrennungsapparat getrocknet werden, da Hopcalit durch Feuchtigkeit rasch unwirk-

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 115 (1948).

[2] Bureau of Mines Report of Investigation 3785, November 1944.

[3] Analytica chimica Acta **2**, 127 (1948).

[4] Hopcalit ist im wesentlichen ein Gemisch von 60% MnO_2 und 40% CuO; vgl. diese Z. **74**, 59 (1928).

sam wird. Schwefelhaltige Gase, die Katalysatorgifte sind, werden durch Aktivkohle entfernt. Die Gasgeschwindigkeit soll etwa 1,5 l/min betragen. Sie kann durch einen einfachen Strömungsmesser kontrolliert werden. Wasserstoff, Methan und andere Paraffine beeinträchtigen die CO-Bestimmung nicht, da Wasserstoff unter 50° C nicht merklich oxydiert wird und CH_4 und die anderen Paraffine erst über 130° verbrennen. Der Apparat wird mit Luft von bekanntem CO-Gehalt geeicht. Man verwendet 4—8 l Luft für eine Bestimmung und findet z. B. Temperaturerhöhungen von 0,5° für 0,01% CO und von 6° für 0,1% CO. Man kann CO-Gehalte zwischen 0,01 und 0,1% auf etwa $\pm$0,005% genau bestimmen. A. EICHLER.

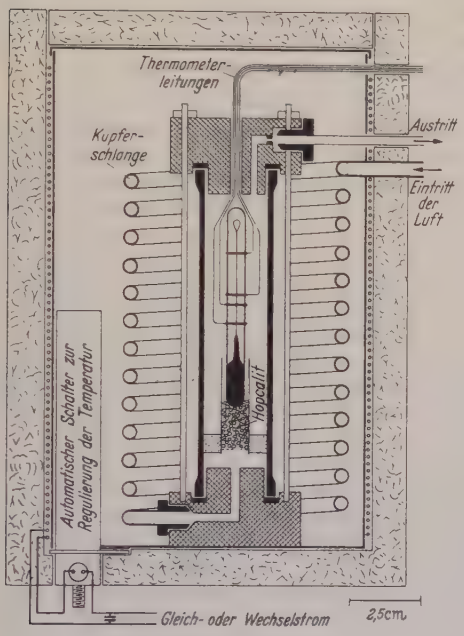


Abb. 3.

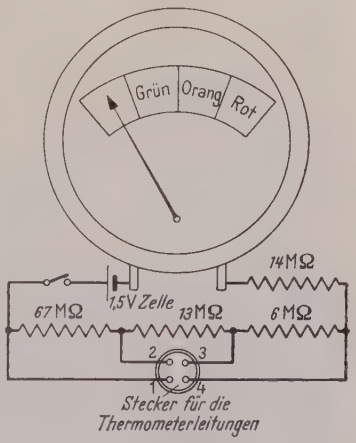


Abb. 4.

Abb. 3. Automatischer Kohlenoxyd-Bestimmungsapparat nach CH. H. LINDSLEY und J. H. YOE.
Abb. 4. CO-anzeigendes Mikroamperemeter und elektrische Stromkreise.

In einer weiteren Arbeit beschreiben CH. H. LINDSLEY und J. H. YOE[1] einen Apparat, der dazu dient, den *Kohlenoxyd-Gehalt der Luft* automatisch anzuzeigen. Es wird wieder die durch die katalytische Verbrennung des Kohlenoxyds an Hopcalit hervorgerufene Temperaturerhöhung gemessen.

Etwa 0,01% CO in der Luft verursacht eine Temperaturerhöhung des Hopcalits um 0,05°. Die zu prüfende durch das Gerät gesaugte Luft nimmt wegen des eingebauten Thermoreglers gleichbleibende Temperatur an. Der Quecksilberfaden des in den Katalysator tauchenden Thermometers steigt infolge der entwickelten Verbrennungswärme und stellt zwischen den in die Capillare eingeschmolzenen Kontakten (Abb. 3 u. 4) leitende Verbindung her. Dadurch werden der Reihe nach Widerstände

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 445 (1949)

ausgeschaltet (Abb. 3), und eine Stromquelle von 1,5 Volt (Taschenlampenbatterie) bringt dementsprechend verschieden gefärbte Lämpchen zum Leuchten unter gleichzeitiger Betätigung eines Mikroampèremeters. Das Anzeigegerät zeigt also den sich ändernden CO-Gehalt in 4 Stufen an.

R. Lang.

Charles H. Lindsley und John H. Yoe[1] geben auch eine Methode zur acidimetrischen Bestimmung *kleiner Mengen Kohlenmonoxyd* an. Das Kohlenmonoxyd wird an Hopcalit als Katalysator oxydiert und als Kohlendioxyd in 0,005 mol Bariumhydroxyd-Lösung absorbiert. Der Überschuß an Hydroxyd wird mit Oxalsäure zurücktitriert. Kohlenoxydgehalte bis zu 0,005% herab können an 0,001% genau erfaßt werden.

Wasserdampf beeinträchtigt die Wirksamkeit von Hopcalit und muß daher vor der Berührung des Gasgemisches mit dem Katalysator entfernt werden. Kohlendioxyd muß naturgemäß auch beseitigt werden. Man leitet das zu untersuchende Gas durch U-Röhren, die mit Natronkalk, Calciumchlorid, Ascarit, Dehydrit (Magnesiumperchlorat) gefüllt sind. Hierauf folgt das in einem Wasserbad befindliche U-Rohr mit 2 g Hopcalit. Das Gas geht dann durch 2 oder mehr leere 2—3 l fassende Erlenmeyerkolben, die die zu analysierende Luft aufnehmen sollen. Die Kolben sind mit dreibohrigen Stopfen verschlossen. Zwei Bohrungen enthalten Ein- und Ableitungsrohre für das Gas, die dritte Bohrung ist mit Glasstöpsel verschlossen. Sie ermöglicht das Einfüllen von Reagenzien. Die Gasgeschwindigkeit beträgt 1—1,5 l pro Minute. Es genügt, 10 l Luft durch jede 3 l-Flasche zu saugen, um eine ausreichende Analysenmenge zu erhalten. Der Apparat wird dann auseinandergenommen, die Ein- und Ableitungsrohre an den Kolben werden sofort verschlossen. Man gibt 100 ml 0,005 m Bariumhydroxydlösung und 4 Tropfen Phenolphthalein- oder Thymolphthalein-Indicator zu der Probe und schüttelt während einer halben Stunde ab und zu kräftig durch. Dann gibt man 100 ml einer ungefähr 0,0047 mol. Oxalsäurelösung hinzu. Ihre Konzentration braucht nicht genau bekannt zu sein, da die Menge beim Blindversuch und bei der Analyse die gleiche ist. Man mischt während der Zugabe gut durch, um lokalen Säureüberschuß zu vermeiden. Dann wird mit genau titrierter 0,0047 mol. Oxalsäurelösung (0,563 g Oxalsäuredihydrat auf 1 l), deren Titer gelegentlich mit Standardsalzsäurelösung geprüft wird, austitriert, bis die Farbe nach dem Umschlag 15 sec erhalten bleibt. Ein Blindversuch muß mindestens einmal täglich durchgeführt werden. Dazu werden je 100 ml Bariumhydroxyd- und Oxalsäurelösung gemischt und nach Zusatz von 4 Tropfen Indikatorlösung austitriert. Die Größe der Auffangflaschen richtet sich nach der Menge vorhandenen Kohlenmonoxyds: 3 l-Erlenmeyer für Konzentrationen unter 0,04%, 2 l-Erlenmeyer für Konzentrationen über 0,04%.

Thymolphthalein gibt als Indicator genauere Werte als Phenolphthalein, der Endpunkt ist aber schwieriger zu erkennen. Darum erscheint es angebrachter, mit Phenolphthalein zu arbeiten und an den Werten eine kleine Korrektur (0,001%) anzubringen. Die mit Thymolphthalein erhaltenen Resultate sind nämlich im Mittel um 0,0008% (also rund um 0,001%) höher als die mit Phenolphthalein gefundenen Zahlen.

Ein Vergleich der beschriebenen Methode mit den Jodpentoxydverfahren ergab sehr gute Übereinstimmung der Analysenwerte. Die Apparatur eignet sich nach Entfernung der Absorptionsröhren und des Katalysators auch zur *Bestimmung des Kohlendioxyds* in der Luft.

U. Feldmann.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 513 (1949).

A. O. Beckmann, J. D. McCullough und R. A. Crane[1] verwenden zur Mikrobestimmung von *Kohlenoxyd in der Luft* die beiden folgenden Reaktionen, die bei 180° C vollständig verlaufen.

$$CO\ (Gas) + HgO\ (fest) = CO_2\ (Gas) + Hg\ (Gas)$$
$$3\ Hg\ (Gas) + SeS_2\ (fest) = 2\ HgS\ (fest) + HgSe\ (fest).$$

Die erste Reaktion wurde bereits von J. D. McCullough, R. A. Crane und A. O. Beckman[2] zur CO-Bestimmung in der Luft aus dem Gewichtsverlust des Quecksilberoxydes benutzt. Auf Grund der zweiten Reaktion bestimmte B. W. Nordlander[3] den Quecksilberdampf in der Luft.

A. O. Beckman u. Mitarb. kombinieren die beiden Verfahren derart, daß die zu untersuchende Luft an HgO und mit SeS_2 imprägniertem Testpapier vorbeiströmt. Aus der Länge der Schwärzung des Reagenspapierstreifens kann man auf die Menge Quecksilberdampf und damit auf den CO-Gehalt der Luft schließen.

SeS_2-Papier: Geeignetes Filterpapier (z. B. Schleicher, Schüll Nr. 602 oder 598) wird für kleine CO-Gehalte (0—200 Teile pro Million) mit 0,025 m H_2SeO_3-Lösung, für größere CO-Gehalte mit 1 m H_2SeO_3-Lösung getränkt und dann 10—15 min lang in einem Glasgefäß einer H_2S-Atmosphäre ausgesetzt. Hierauf trocknet man 30 min lang bei 140° und schneidet das Papier in Streifen von 0,125×4,5 inches (0,32×11,4 cm). Trocken aufbewahrt ist das Papier lang haltbar.

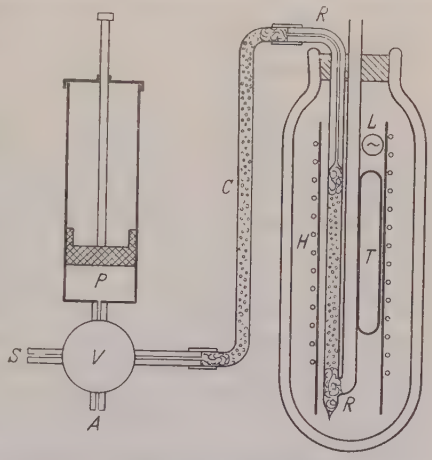


Abb. 5. CO-Bestimmungsapparat nach A. O. Beckman und Mitarbeitern.
A Verbindung mit der Atmosphäre; *C* Rohr mit Holzkohle; *H* Heizwicklung; *L* Warnlampe; *P* Pumpe; *R* Reaktionsrohr; *S* Probegas; *T* Thermoschalter; *V* Vierweghahn mit Verbindungen *S*—*P*, *P*—*A*, *P*—*C*, *S*—*C*.

Der zur CO-Bestimmung dienende Apparat ist in Abb. 5 schematisch dargestellt. Die Pumpe *P* ist innen mit rostfreiem Stahl ausgekleidet, der Kolben und andere Teile bestehen aus Aluminium. Der Inhalt der Pumpe wird so bemessen, daß 10—15 ml Gas je Minute durchgehen. In dem mit Holzkohle gefüllten Rohr *C* werden die Kohlenwasserstoffe aus dem Gas zurückgehalten. Das Reaktionsrohr aus Pyrexglas ist mit gekörntem Quecksilberoxyd gefüllt, außerdem enthält es einen Streifen SeS_2-Papier. Das Rohr wird durch die Heizwicklung *H* auf 175—180° erhitzt, die Temperatur wird durch einen Edison-Thermoschalter *T* kontrolliert. Die Warnlampe *L* (Neonlampe) leuchtet auf, wenn die Temperatur über die gewünschte Grenze steigt. Die ganze Apparatur ist in einer Thermosflasche untergebracht.

Der Apparat wird mit Gasproben von bekanntem CO-Gehalt geeicht. Außerdem sind Blindproben durchzuführen, weil auch in CO-freier Luft eine geringe Schwärzung des Papiers eintritt und weil HgO etwas Hg-Dampf zurückhält. Bei Durchführung der Proben arbeitet man am besten so, daß die Dunkelfärbung

[1] Analytic. Chemistry **20**, 674 (1948).
[2] Analytic. Chemistry **19**, 999 (1947).
[3] Ind. Eng. Chem. **19**, 518 (1927); vgl. diese **Z. 96**, 441 (1934).

des Papiers 20—40 mm lang ist. Es werden stets etwa 5 Bestimmungen durchgeführt und daraus das Mittel genommen.

Die Verfasser verglichen das Verfahren mit der J_2O_5-Methode der CO-Bestimmung. Bei Anwendung von 26—320 Teilen CO in 1 Million Teilen Luft stimmten die Ergebnisse im Mittel auf 8,9% überein, die Resultate untereinander zeigen Abweichungen von etwa 10—20%. Diese Genauigkeit ist für die meisten Zwecke ausreichend. A. KURTENACKER.

Einen Apparat zur Schnellbestimmung *von CO_2 in der Luft* beschreiben M. G. GUREVIČ und JA. M. KOC[1]. Die Bestimmung der CO_2-Konzentration erfolgt durch Messung der bei der Absorption von CO_2 mit Natronasbest entstandenen Druckverminderung mit einem mit Petroleum gefüllten Manometer.

Die Apparatur besteht aus einem zylindrischen Gefäß, welches durch ein perforiertes Blech geteilt ist. Der obere Teil ist mit Natronasbest von der Korngröße 2—3 mm gefüllt, in den unteren Teil wird die zu untersuchende Luft eingeleitet. Das Gefäß ist mit dem Manometer und einem mit Quecksilber gefüllten Reguliergefäß verbunden. Die Luft wird durch Evakuierung des unteren Teiles in den Apparat eingesaugt. Nach der Absorption von CO_2 wird der Unterdruck am Manometer abgelesen. Die Kalibrierung des Manometers erfolgt mit Kontrollgemischen, welche 0,033, 0,05 und 0,1% CO_2 enthalten. Die Empfindlichkeit der Meßvorrichtung beträgt $2 \cdot 10^{-3}$% CO_2.

Zur *Acetylenbestimmung in der Luft* industrieller Unternehmen empfehlen A. S. ZITKOVA und S. I. KUT'IN[2] ein Verfahren, das auf der Messung der Farbintensität einer Acetylenkupferlösung beruht.

Eine ausgeprägte und beständige rot-violette Färbung wird erhalten bei Verwendung einer Absorptionslösung, welche in 100 ml enthält: 1. 0,5 mg Kupfernitrat in 20 ml Wasser und Zugabe von 0,53 mg Ammoniak, 2. 2,25 g Hydroxylaminchlorhydrat in 33 ml Wasser, 3. 4,5 ml 2%ige Gelatinelösung und 4. 33 ml Äthylalkohol.

Die Vergleichslösungen werden durch Lösen von 20 g Kobalt- bzw. 30 g Chromnitrat in 100 ml Wasser hergestellt. Die Lösungen werden entsprechend gemischt und verdünnt.

Zur Analyse werden 500 ml Luft mit einer Geschwindigkeit von 10 ml/min durch zwei mit Absorptionslösung gefüllte DANK-Flaschen geleitet. Spuren von Schwefelwasserstoff werden mit einer mit 10%iger Bleiacetatlösung getränkten Watte festgehalten. Nach der beschriebenen Methode können 0,01—0,4 mg/l Acetylen bestimmt werden. Für eine Schnellbestimmung werden 200 ml Luft mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min durch zwei mit 1 ml Lösung gefüllte Absorptionsgefäße geleitet.

Zur Bestimmung von *Methan, Äthan und der Summe der schweren Kohlenwasserstoffe* in der Luft beschreibt N. M. TURKEL'TAUB[3] einen titrimetrischen Gasanalysator mit chromatographischer Vorrichtung. Die Empfindlichkeit des Analysators beträgt bei einer 500 ml Probe 0,00006 Vol%. Die von CO_2 gereinigte Gasprobe wird in zwei gleiche Ströme aufgeteilt. Im ersten Strom wird durch Verbrennung auf glühendem Platin-

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 670 (1949).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 674 (1949).
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 653 (1949).

draht und anschließender Absorption des gebildeten CO_2 in 0,005 n Bariumhydroxydlösung die Gesamtsumme der Kohlenwasserstoffe bestimmt. Der andere Gasstrom wird durch ein mit 10 kg aktiver Kohle von der Korngröße 1—2 mm gefülltes Rohr geleitet, wobei die Gesamtkohlenwasserstoffe adsorbiert werden. Die Entwicklung des Chromatogrammes erfolgt durch Auswaschen der Kohle mit Luft. Durch die ersten 400 ml Luft wird Methan ausgewaschen, die folgenden 400—600 ml Luft enthalten keine Kohlenwasserstoffe, während durch die nächsten 2000 ml Luft das Gesamtäthan ausgespült wird. Die einzelnen Komponenten werden wie die Summe der Kohlenwasserstoffe durch Verbrennung ermittelt. Die Gasgeschwindigkeit bei der Verbrennung beträgt 17 ml/min.

Zur Bestimmung *kleiner Mengen Anilin in der Luft* vereinfachte M. W. Alexejewa[1] ihre früher ausgearbeitete Methode[2], indem sie statt Natriumhypochlorit Chloramin T mit 25% Chlorgehalt verwendet. Die Absorption der Anilindämpfe aus der Luft erfolgt mit 0,01 n Schwefelsäure.

In 2 Absorptionsgefäße werden je 5 ml 0,01 n Schwefelsäure gebracht. Nach Durchleiten der zu untersuchenden Luft werden die Lösungen in colorimetrische Reagensgläser gebracht und durch Zugabe von 0,5 ml 0,1 n Natronlauge neutralisiert. Die Vergleichslösungen werden aus einer wäßrigen Anilinlösung mit einem Anilingehalt von 0,1 mg/l hergestellt. Die Skala besteht aus 10 Reagensgläsern mit 0—0,016 mg Anilin. Zu der Vergleichslösung und der zu untersuchenden Lösung werden gleichzeitig je 1 ml 4%ige Chloraminlösung, danach 1 ml 3%ige Phenollösung und 0,5 ml 2%ige Natriumhydroxydlösung zugegeben. Der Inhalt wird geschüttelt und nach 15 min die Farbintensität verglichen.

In der Luft enthaltenes Tetraäthylblei bestimmen N. Ja. Chlopin und N. S. Litvinova[3] nach Absorption in Jodlösung polarographisch. Die Absorptionsflüssigkeit ist eine gesättigte Lösung von Jod in Methanol, die mit Glycerin oder Ricinusöl vermischt wird. Als Grundlösung für die Polarographierung dient 30%ige Calciumchloridlösung.

500—1000 l tetraäthylbleihaltige Luft werden mit einer Geschwindigkeit von 5 l/min durch drei mit 2—3 ml Absorptionslösung gefüllte Petrirröhrchen geleitet. Die Absorption erfolgt zu 90% im 1. Röhrchen. Die Lösung wird danach in einem geschlossenem konischen Kolben 1 Std mit konzentrierter Salpetersäure bei Zimmertemperatur behandelt und dann in einer Porzellanschale eingedampft. Der Rückstand wird mit Salzsäure angefeuchtet und im Muffelofen bei 400° erhitzt. Nach Behandlung des Rückstandes mit 2 ml Salzsäure (1:1) und erneuter Eindampfung wird Blei mit 1 ml 30%iger Calciumchloridlösung aufgenommen und polarographiert.

Für die Bestimmung der *in der Luft vorhandenen Giftstoffe* wie Chlor, Stickoxyde, Schwefelwasserstoff, Aldehyde, Methylalkohol, Benzol u. a. schlägt E. A. Peregud[4] eine colorimetrische Methode vor. Diese beruht auf der Bildung von farbigen Verbindungen beim Durchleiten der zu untersuchenden Luft durch entsprechende Absorptionsflüssigkeiten. So

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 679 (1949).

[2] Alexejewa, M. W.: J. angew. Chem. **7**, 137 (1931); vgl. diese Z. **88**, 448 (1932).

[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 677 (1949).

[4] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 665 (1949).

gibt Chlor mit Orthotoluidin eine gelbe Färbung, Aldehyd reagiert mit fuchsinschwefliger Säure unter Bildung einer roten Verbindung usw. Die Konzentration des Giftstoffes wird nach der Intensität der entstandenen Färbung ermittelt. Als Vergleichsskalen dienen mit wasserlöslichen Farbstoffen wie Safranin (für NO_2), Auramin (für Cl_2), Fuchsin (für Aldehyd), Methylviolett (für Methylalkohol) usw. gefärbte kreisrunde Cellophanblättchen, welche mit Gelatine an Glasplatten geklebt sind. Die Farbintensität dieser Blättchen wird mit flüssigen Standardlösungen verglichen und entspricht daher einer bestimmten Konzentration der zu untersuchenden Verbindung in der Luft. Der Gasanalysator besteht aus einem Mikroabsorptionsgefäß, durch welches 50 ml Luft geleitet werden, aus 2 Waschflaschen für die Aufnahme der frischen bzw. verbrauchten Lösung und einem Gestell mit der Trockenfarbskala. Nach beendeter Reaktion wird die Farbintensität im Mikrogefäß mit der Trockenskala verglichen. A. Trofimow.

Den Gehalt von *Methylbromid in Luft* bestimmen R. C. Blinn und F. A. Gunther[1] in der Weise, daß etwa 2 l des Gases durch zwei hintereinander geschaltete, je 100 ml 5%ige alkoholische Kalilauge enthaltende Waschflaschen gesaugt werden. Die Absorption erfolgt rasch. Durchsaugzeiten zwischen 2 und 30 min ergaben dasselbe Resultat. Man läßt den vereinigten Inhalt der beiden Waschflaschen zur vollständigen Hydrolyse 2 Std bei Raumtemperatur stehen und titriert dann das entstandene Kaliumbromid nach Zusatz von 300 ml Wasser und 150 ml 10%iger Essigsäure mit 0,1 n Silbernitratlösung und Eosin als Indikator. Fehlerquellen infolge der leichten Reaktionsfähigkeit von Methylbromid mit Metallwänden usw. sind im Auge zu behalten.

Um *Amylacetatdämpfe in der Luft* zu bestimmen, wenden H. M. Custance und M. Higgins[2] ein colorimetrisches Verfahren an, das auf der Komarowski-Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Schwefelsäure in Alkohollösung beruht. Die zu prüfende Luft wird durch zwei hintereinandergeschaltete, mit je 10 ml absolutem Alkohol beschickte Absorptionsflaschen mit einer Geschwindigkeit von 0,5 l pro Minute eine halbe Stunde lang durchgesaugt. Man spült dann jedes Gefäß mit absolutem Alkohol aus und ergänzt auf 15 ml. Davon entnimmt man 2 ml, setzt 2 ml Wasser sowie 2 ml Reagens (2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml fraktioniertem absoluten Alkohol) und 10 ml konzentrierter Schwefelsäure zu. Nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbad von 60° mißt man die entstandene Färbung der abgekühlten Lösungen im Absorptiometer mit Filter Ilford 603. Die Eichkurven werden aus 0—2 ml Standard-Amylacetatlösung gewonnen (0,5 g Amylacetat derselben Herkunft in 1 l absolutem Alkohol). Für niedrige Konzentrationen von 1:1000 bis herab zu 10:1 Million ist diese Methode jener der Verseifung vorzuziehen. Butylacetat reagiert 100mal weniger empfindlich, es beeinträchtigt also die Amylacetatbestimmung kaum. H. Zellner.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1289 (1949).
[2] Analyst (Lond.) **74**, 310 (1949).

Ein in der Umgebung von Schwefelbergwerken interessierendes Verfahren der Bestimmung von *freiem Schwefel in der Atmosphäre* wurde von P. L. Magill, M. V. Rolston und R. W. Bremner[1] aus einer Tüpfelmethode von Feigl[2] entwickelt. An Stelle von Thallosulfid- wird Thalloacetatpapier verwendet. Der Teil des Papieres, durch den die Luft gesaugt wurde, wird mit 1 Tropfen Pyridin getüpfelt; das Papier wird in Schwefelwasserstoff getaucht, mit 0,5 n Salpetersäure gewaschen und der rotbraune Thalliumpolysulfid-Fleck mit frisch hergestellten Standardproben verglichen. Die untere Erfassungsgrenze liegt bei 1 γ S. Bei Konzentrationen von 0,5—1,0 Teilen per Million ergaben 15 Analysen einen Mittelwert von 101 % bei einer mittleren Abweichung von 8,7 % und einer Maximalabweichung von 25 %. H. Mesech.

Wasser, Abwasser. Zur *Kontrolle der Genauigkeit von Wasseranalysen* hat sich nach J. R. Rossum[3] die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bewährt, ein Verfahren, welches voraussetzt, daß das Gesetz von Kohlrausch für endliche Verdünnungen gilt, daß die spezifische Leitfähigkeit wenigstens innerhalb enger Bereiche eine lineare Funktion der Konzentration ist und daß Calcium, Magnesium und Natrium die gleiche Äquivalentleitfähigkeit haben. Die erste Bedingung ist für die hier in Betracht kommenden etwa 0,001 n Salzkonzentrationen weitgehend erfüllt und die geringen Unterschiede in der Äquivalent-Leitfähigkeit von Calcium-, Magnesium- und Natrium-Ion verursachen nur kleine Fehler.

Bestandteil (Ion)	Mikroohm pro Milliäquivalent/Liter bei 25°	Mikroohm pro Teile in 1 Million bei 25°
Chlor	75,9	2,14
Sulfat	73,9	1,54
Carbonat	84,6	2,82
Bicarbonat	43,6	0,715
Nitrat	71,0	1,15
Calcium	52,0	2,60
Magnesium	46,6	3,82
Natrium	49,6	2,16

Durch Multiplikation der Faktoren der Tabelle mit der Konzentration des entsprechenden Ions erhält man die demselben zukommende spezifische Leitfähigkeit unter der Voraussetzung, daß die Gesamtkonzentration bei 25° eine spezifische Leitfähigkeit von 100 Mikroohm ergibt. Zur Ausführung der Messung eignet sich jedes Instrument, mit dem die spezifische Leitfähigkeit im Bereich von 50—50000 Mikroohm mit einer Genauigkeit von mindestens 1 % festgestellt werden kann.

Ausführung der Messung: Nach Messung der Leitfähigkeit des Wassers in der üblichen Weise verdünnt man es so weit, daß die spezifische Leitfähigkeit der ver-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1411 (1949).

[2] Feigl, F.: Spot Test, 3. Auflage, S. 277, New York, Elsevier Publishing Co. 1946.

[3] Analytic. Chemistry **21**, 631 (1949).

dünnten Probe zwischen 90 und 120 Mikroohm beträgt. Das zur Verdünnung verwendete Wasser darf eine spezifische Leitfähigkeit von höchstens 2 Mikroohm bei 25° haben. Dann stellt man die Temperatur der verdünnten Wasserprobe auf genau 25° ein und führt die Messung durch. Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich aus der Formel $K_d = \frac{A \cdot D \times 10^6}{R_d} - (D - 1) \cdot K_w$. Hierin bedeutet K_d die spezifische Leitfähigkeit der verdünnten Wasserprobe in Mikroohm, A die Meßgefäßkonstante, D den Verdünnungsfaktor, R_d den gemessenen Widerstand in Ohm und K_w die spezifische Leitfähigkeit des zur Verdünnung verwendeten Wassers in Mikroohm. A. Eichler.

In einem zusammenfassenden Bericht über die *elektrischen Methoden für die Wasseranalyse* weist C. Janssen[1] darauf hin, daß die physikalischen Methoden immer mehr an Boden gewinnen. Mit Hilfe eines photoelektrischen Colorimeters sind zu bestimmen: Phosphat, Silicat, Nitrat, Eisen und Kupfer. Der p_H-Wert kann elektrisch je nach dem Instrument bis auf $\pm$ 0,002 p_H genau bestimmt werden. Die potentiometrische Titration wird zur Bestimmung kleiner Konzentrationen, so zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Kesselspeisewasser benutzt. Die elektrische Leitfähigkeit wird mit Hilfe automatisch registrierender Apparaturen gemessen. Wasserstoff und Sauerstoff können elektrisch mit einem Instrument bestimmt werden, dessen Wirkungsweise auf der Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen je nach ihrer Zusammensetzung beruht.

Die Bestimmung des Salzgehaltes von Flußwasser mit Hilfe eines *automatisch registrierenden Leitfähigkeitsmessers* beschreibt J. Bijker[2]. R. Lang.

Über die Bestimmung des Überschusses an *Phosphaten in Kesselwässern* unter Anwendung eines Kationenaustauschers berichten S. A. Edel'štejn und V. J. Petackij[3]:

Die gewöhnliche colorimetrische Methode zur Bestimmung der Gesamtphosphatkonzentration ist nicht anwendbar bei der Bestimmung des Überschusses von PO_4^{-3}-Ionen im Kesselwasser. Die Bildung des farbigen Phosphormolybdän-Komplexes erfolgt hierbei in stark saurer Lösung, in welcher der Phosphatschlamm leicht löslich ist. Enthält das Kesselwasser viel Phosphatschlamm, kann die obige Methode einen Phosphatüberschuß vortäuschen, während tatsächlich ein Überschuß von Erdalkalimetallen vorhanden ist, was die Bildung von Kesselstein zur Folge hat. Die Anwendung von Kationenaustauschern gibt die Möglichkeit, Erdalkalimetall-Ionen von Phosphat-Ionen zu trennen. Durch nachfolgende Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehalts und der Gesamtkonzentration an Phosphat-Ionen kann der Phosphatüberschuß m Kesselwasser nach der Formel:

$$P_2O_5\text{-Überschuß} = \text{Gesamt-}P_2O_5 - 10 \cdot \text{Härte}$$

errechnet werden.

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 622 (1948).
[2] Analytica Chimica Acta **2**, 628 (1948).
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **7**, 850 (1949).

100 ml Kesselwasser werden durch ein Papierfilter filtriert. Das Filtrat durchläuft eine Austauschersäule von 450 mm Höhe. Die ersten 50 ml werden weggeworfen, aus dem Restfiltrat wird eine Probe zur Bestimmung der Gesamtphosphatkonzentration nach der üblichen Methode entnommen. Der Kationit wird mit 50 ml Ca^{++}- und Mg^{++}-freiem Wasser gewaschen. Danach werden 50 ml 5%ige HCl und 50 ml destilliertes Wasser durchgeleitet. Die Lösung wird mit 10%iger Natronlauge neutralisiert und die Härte nach der Oleatmethode ermittelt. A. Trofimow.

F. A. Lyne und T. McLachlan[1] weisen darauf hin, daß Wasser in der Nähe von entsprechenden Fabriksanlagen durch *Trichloräthylen* verunreinigt sein kann. Schon ein sehr geringer Gehalt wirkt gesundheitsschädlich.

Zur Bestimmung des Trichloräthylengehalts gibt man 5 ml des zu prüfenden Wassers in ein Reagensglas, fügt 2 ml Pyridin (farblos) und 5 ml einer 50%igen NaOH-Lösung in Wasser hinzu, schüttelt kräftig und verschließt das Glas mit Watte. Das Reagensglas und ein gleichbehandelter Standardansatz werden 5 min in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt ab und vergleicht die Orangefärbung in der überstehenden Flüssigkeit mit der des Standardansatzes. Für eine genauere Bestimmung des Trichloräthylengehaltes empfiehlt es sich, eine Serie von Vergleichsansätzen verschiedenen Gehaltes zu verwenden. Auf diese Weise können bequem 5 : 1000000 Teile Trichloräthylen bestimmt werden, 1 : 1000000 Teile sind noch erkennbar.

Eine geeignete Standardlösung erhält man durch Lösen von 1 ml Trichloräthylen ad 100 ml Alkohol. 1 ml dieser alkoholischen Lösung mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt, ergibt eine Standardlösung mit 20 : 1000000 Teilen. K. Gaede.

Die *p_H-Bestimmung in Abwässern* nach der Methode der organischen Lösungsmittel wurde von Ju. Ju. Lur'e und A. V. Evlanova[2] untersucht. Bei der Untersuchung der Gleichgewichtsform des Indikators im zweiphasigen System Wasser-Isoamylalkohol wurde festgestellt, daß die Wasserstoffionenkonzentration in der Schicht des organischen Lösungsmittels nicht nur von dem anfänglichen p_H-Wert des zu analysierenden Wassers, sondern auch von der qualitativen chemischen Zusammensetzung der im Wasser gelösten Stoffe abhängig ist. Trotzdem gibt die Methode der organischen Lösungsmittel in den meisten Fällen gute Resultate, weil die Dissoziationskonstanten der für die Herstellung von Puffergemischen verwendeten Säuren und sauren Salze sich wenig von den Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und des Bicarbonates unterscheiden. Die Methode ist nicht anwendbar bei Färbereiabwässern, Phenolabwässern u. a., welche Stoffe enthalten, die in Isoamylalkohol leichter löslich sind als in Wasser.

Für die p_H-Bestimmung sind folgende Indikatorlösungen notwendig: 1) 0,1%ige alkoholische Thymolblaulösung für p_H 0,05 bis 5,0; 2) 0,1%ige alkoholische Bromphenolblaulösung für p_H 4,0 bis 7,6 und 0,5%ige alkoholische Rosolsäurelösung für p_H 6,4 bis 13,0. Der als organisches Lösungsmittel verwendete Isoamylalkohol wird vorher neutralisiert und redestilliert. — Die Farbvergleiche werden in 5—6 cm hohen Reagensgläsern mit einem Duchmesser von 12,5—13,0 mm durchgeführt. — Zu 2 ml Wasser werden 6 Tropfen Indikator und 1,5 ml Isoamylalkohol zugegeben

[1] Analyst (Lond.) **74**, 513 (1949).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 900 (1949).

und einigemal geschüttelt. Gleichzeitig wird eine Skala der Pufferlösungen hergestellt: 1 n, 0,2 n und 0,1 n Salzsäurelösung; 0,1 n Natriumhydroxydlösung, 0,2 n Kaliumchloridlösung; 0,1 m Kaliumbiphthalatlösung; $^1/_{15}$ m Dinatriumphosphatlösung und $^1/_{15}$ m Monokaliumphosphatlösung. Zu jeder Pufferlösung von bekanntem p_H-Wert werden die gleiche Menge Indikator und Isoamylalkohol zugegeben und die Farblösung mit der zu untersuchenden Lösung verglichen. A. Trofimow.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des *Ammoniak-Stickstoffs in Kloaken- und Industrieabwasser* gibt J. E. Houlihan[1] an.

2 ml des filtrierten Abwassers pipettiert man in einen 100 ml-Meßkolben, verdünnt mit ammoniakfreiem Wasser, fügt 1 ml einer 10%igen Calgon-(Hexametaphosphat-)Lösung hinzu und füllt auf. Dann setzt man 2 ml Nessler-Lösung hinzu, läßt 15 min stehen und vergleicht gegen eine Standardlösung, die durch Verdünnen von 10 ml einer 10%igen NH_4Cl-Lösung (1 ml = 0,01 mg Stickstoff, und 1 ml der 10%igen Calgonlösung auf 100 ml erhalten wird. Der Calgonzusatz führt zu optisch völlig klaren Proben. Man weicht so dem sonst üblichen Verfahren aus, zur direkten Nesslerisation die Wasserproben mit NaOH zu versetzen, da dies — mit steigendem NaOH-Zusatz — eine Vertiefung der Färbung nach Reaktion mit Nessler-Reagens zur Folge hat. Die Werte stimmen mit den nach der Destillationsmethode (American Public Health Standardmethode) gewonnenen innerhalb der Versuchsfehler sehr gut überein. Bei Flußwasser läßt sich die Methode deshalb nicht anwenden, weil Calgon infolge des Salzgehaltes Trübungen hervorruft. H. Freytag.

Zur Bestimmung von *Fett im Abwasserschlamm* (Faulschlamm) nach R. J. Stephenson[2] wird der mittels $MgSO_4 \cdot H_2O$ entwässerte Schlamm mit Petroläther extrahiert. Wenn auch die Dauer der Extraktion relativ lang ist, so können doch 97% Fett in einem Arbeitsgang gewonnen werden. Die Bestimmung kann in rohem Schlamm, wie auch in vergorenen Präparaten vorgenommen werden. Das verwandte $MgSO_4 \cdot H_2O$ wird dargestellt, indem das normale Heptahydrat bei 97° in dünnen Schichten 12 Std erhitzt wird. Bei der Trocknung von 100 g Heptahydrat gehen etwa 43,0 g (43,8 g der Theorie) verloren. Versuche mit wasserfreiem Na_2SO_4 erwiesen sich als ungünstig.

Zur Bestimmung werden Proben von 20—20,5 g Schlamm in ein Becherglas (150 ml Inhalt) gewogen, mit konzentrierter Salzsäure (p_H 2) angesäuert, mit 25 Magnesiumsulfat-Monohydrat versetzt und bis zur Bildung einer weichen Paste gerührt. Nach 3—5 min wird die Masse hart und man breitet sie zweckmäßig an den Wänden des Becherglases aus, um sie später leichter entfernen zu können. Nach 15—30 min wird die harte Masse in einem Mörser gepulvert und in einem Soxhlet-Extraktionsapparat mit Petroläther (Kp = 50—60°) 5 Std lang extrahiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand gewogen. Die angewandte Methode ist besser als die bisher von der *American Public Health Association* ausgearbeitete Bestimmung. E. Baertich.

Ein Auffang- und Meßgerät für die Bestimmung von Wasser nach dem Destillationsverfahren wird von Earle R. Caley und Louis Gorden[3] beschrieben.

[1] Analyst **74**, 511 (1949).
[2] Analyst **74**, 257 (1949).
[3] Analyt. Chem. **21**, 749 (1949).

Der untere Teil des graduierten Rohres (Abb. 1) ist offen und durch einen Gummischlauch mit einer mit Quecksilber gefüllten Niveauflasche verbunden. Während der Bestimmung wird das Quecksilber bis in den weiteren Teil des Meßrohres gebracht. Nach dem Überdestillieren des Wassers senkt man das Quecksilberniveau so weit, daß das Wasser in den graduierten Teil geht. Das Meßrohr kann grundsätzlich einen sehr geringen Durchmesser (1 mm) besitzen, jedoch ist dies ungünstig, wenn man noch eine nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeit wie Toluol über der Quecksilberoberfläche hat, da immer eine dünne Schicht Toluol zwischen Wasser und Quecksilber bleibt. Bei nicht zu engem Rohr kann dies durch folgende Anordnung vermieden werden: Ein dünner Glasstab wird in der Mitte des unteren Endes des graduierten Rohres angebracht und mit einem Gummistück so befestigt, daß seine flache Spitze horizontal verschoben werden kann. Ein leichtes Verschieben der Spitze des Stabes bewirkt dann die Entfernung der Toluolschicht bei Senken des Quecksilberniveaus. —

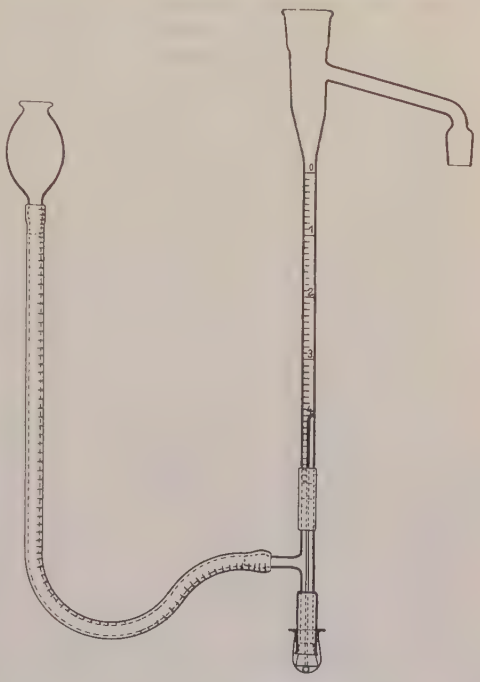


Abb. 1. Apparat zum Auffangen und zur Messung von Wasser nach CALEY und GORDON.

Die Menge des zu bestimmenden Wassers soll nicht weniger als 0,20 ml betragen. — Die Falle wird gereinigt, indem man nach Entfernung des Destillationskolbens das Quecksilber so hoch steigen läßt, daß nahezu alles Wasser und Toluol herausgetrieben werden. Der Rest Wasser wird mit fettfreiem Aceton herausgespült. Man senkt dazu das Quecksilberniveau bis zum Boden des Rohres und füllt mit Aceton. Nach mehrmaligem Heben und Senken des Quecksilbers ist das Rohr frei von Wasser. Dann wird das Aceton durch Aufsteigen des Quecksilbers ausgetrieben, den Rest läßt man verdunsten. U. FELDMANN.

Eine Verbrennungsmethode zur Bestimmung von Ruß in gefülltem Gummi beschreiben B. B. BAUMINGER und F. C. J. POULTON[1]. Das Verfahren beruht auf der Vertreibung der flüchtigen organischen Bestandteile durch Erhitzen im Stickstoffstrom bei 600° C mit nachfolgender Verbrennung des im Rückstand verbliebenen Rußes im Sauerstoffstrom. Das Verfahren erlaubt die Erkennung der Rußsorte, die im Gummi vorliegt. Im Falle eines Gemisches zweier bekannter Rußsorten mit hohem bzw. geringem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen erhält man durch die Bestimmung das Verhältnis beider. Es handelt sich um

[1] Analyst (Lond.) **74**, 351 (1949).

eine Verbesserung der auf ähnlicher Grundlage beruhenden Methode von A. MARTY[1].

Die Pyrolyse der flüchtigen organischen Substanzen erfolgt in einem Strom gereinigten Bomben-Stickstoffes im 1. Rohr (vgl. Abb. 1). Der Rückstand im Verbrennungsschiffchen besteht aus Ruß und mineralischen Füllstoffen. Nach Auswaage wird das Schiffchen im 2. Rohr der Oxydation ausgesetzt. Das gebildete CO_2 wird in bekannter Weise absorbiert und ausgewogen. Ausgewogen wird auch das Schiffchen; die Differenz entspricht dem Kohlenstoffgehalt. Die beiden „Kohlenstoff"-Werte geben eine Zahl für den Gesamtkohlenstoffgehalt, kennzeichnen den Ruß-Typus und erlauben eine Schätzung der Rußanteile im Gemisch zweier Typen.

Die Gummiproben werden zunächst mit Aceton bzw. Chloroform nach den Standardmethoden für die Untersuchung von vulkanisiertem Gummi extrahiert.

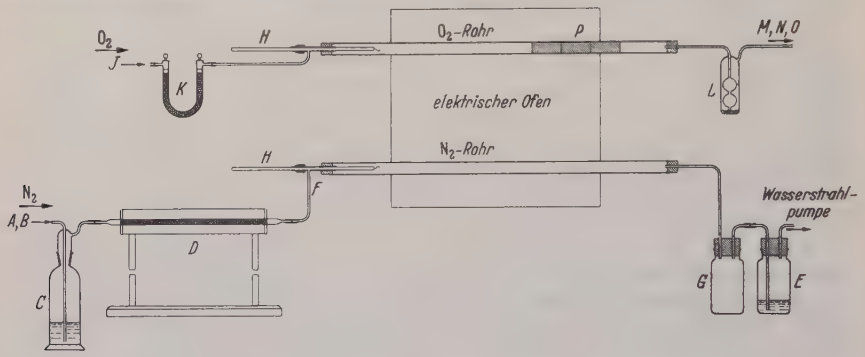


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Ruß in gefülltem Gummi nach BAUMINGER und POULTON.

Man wägt eine etwa 0,1 g der ursprünglichen Probe entsprechende Menge im Quarzschiffchen ab und bringt dieses in das kalte Ende der Stickstoffröhre, die dann mit F verschlossen wird. Stickstoff wird mit einer Geschwindigkeit von 500 ml/min eingeleitet. Der elektrische Ofen wird auf 500 bzw. 600° C gebracht. Mittels des Quarzstabes H wird das Schiffchen allmählich innerhalb 5 min in die heiße Zone geschoben und dort 5 min lang erhitzt. Dann schiebt man es wieder zurück, kühlt im N_2-Strom 10 min lang aus und wägt. Hierauf bringt man Schiffchen und Inhalt in die Verbrennungsröhre, durch welche Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min geleitet wird. Hat die Temperatur des Ofens 900° C erreicht, so schiebt man das Schiffchen für 15 min in die heiße Zone. Dann unterbricht man die Verbindung zu dem Absorptionsrohr N, das vor der Bestimmung gewogen wurde, und wägt es wieder (Gewichtszunahme e g).

Berechnung: Es seien W das Gesamtgewicht des im Gummi enthaltenen Rußes, a das Gewicht der bis 600° C abgegebenen flüchtigen Substanzen, b das Gewicht der im Bereich von 600—900° C abgegebenen und nicht oxydierten flüchtigen Substanzen, c das Gewicht der zwischen 600 und 900° C abgegebenen, zu CO_2 verbrannten Substanzen, d das Gewicht des nicht flüchtigen Kohlenstoffes. Es gelten dann die Beziehungen: $W = a + b + c + d$ und $0{,}2729\ e = c + d$; daher $W - a = b + 0{,}2729\ e$ und $b = (W - a) - 0{,}2729\ e$. Damit ist W berechenbar.

H. FREYTAG.

[1] Documentation sci. 7, 65, 179—181 (1938).

Über eine neue Methode der Bestimmung des Gehaltes an Gipsdihydrat in technischem Halbhydrat berichtet J. M. KELLER[1]. Die Methode beruht auf der Entwässerung des Gipsdihydrates bei 125° und seiner anschließenden Hydratation zu Halbhydrat beim Stehen über einer gesättigten Kochsalzlösung. Der Gehalt an Gipsdihydrat errechnet sich aus der Gewichtsdifferenz vor der Entwässerung und nach der Hydratation. Das im frisch gebrannten Gips enthaltene wasserfreie $CaSO_4$ wird vor der Analyse hydratisiert.

1—2 g Material werden 24 Std über einer gesättigten Kochsalzlösung im Exsiccator stehengelassen. Danach wird die hygroskopische Feuchtigkeit bei 55° abgetrieben, die Probe gewogen und aus der Gewichtszunahme der Gehalt an wasserfreiem $CaSO_4$ berechnet. Die Einwaage wird nun 8 Std bei 125° getrocknet, nach dem Abkühlen gewogen und anschließend bei 24 Std Stehen über einer gesättigten Kochsalzlösung zu Halbhydrat hydratisiert. Das hygroskopische Wasser wird bei 55° entfernt und die Probe gewogen. Die Methode ist sowohl bei α- als auch β-Halbhydraten anwendbar. A. TROFIMOW.

Die Bestimmung des Gesamtphosphors in den Thomasschlacken nach den gebräuchlichen Methoden wird von R. CHERITAT und M. VIGNAU[2] einer Kritik unterzogen. Die Autoren schlagen eine kürzere und genauere volumetrische Methode vor. Salzsäure-Salpetersäure als Lösungsmittel ergibt gegenüber Schwefelsäure-Salpetersäure immer zu niedrige Werte. Die offiziellen Methoden von N. v. LORENZ bzw. W. SPENGLER[3] wurden mit der Formalin-Molybdat-Methode[4] verglichen, welch letztere etwas niedriger als erstere ausfiel. Die zu hohen Resultate der offiziellen Verfahren werden durch Mitfällung kleiner Mengen Calciumsulfat verursacht. Aufbauend auf den Vorschlägen von I. P. GREGERSEN[5] sowie P. IVERSEN[6] wird folgendes Verfahren entwickelt, das genaue Resultate liefert:

Man erwärmt 2,5 g Schlackenmehl mit 10 ml Salpetersäure ($D = 1{,}40$) und 25 ml konz. Schwefelsäure, erhält ½ Std lang in gelindem Sieden, kühlt und verdünnt in einem Meßkolben auf 250 ml. Davon überführt man 20 ml in ein hohes Becherglas, setzt 30 ml Salpetersäure ($D = 1{,}2$) zu, erhitzt zum Sieden und versetzt mit 50 ml Molybdat-Reagens (zu 50 g $(NH_4)_2SO_4$ in 450 ml HNO_3 ($D = 1{,}40$) wird eine abgekühlte Lösung von 150 g Ammoniummolybdat in 400 ml siedendem Wasser gegossen, auf 1 l aufgefüllt und 2 Tage kühl in brauner Flasche abstehen gelassen. Nach kurzem Umschütteln bleibt der Niederschlag mindestens 2 Std ruhig bei Zimmertemperatur stehen. Sodann wird die überstehende Flüssigkeit mit einer Frittenfilterröhre abgesaugt, der Niederschlag wird viermal mit je 30 ml 1%iger Na_2SO_4-Lösung gewaschen, der abgesaugte Niederschlag wird mit 50 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt und die Filterröhre abgespült. Man löst den Niederschlag mit 20 ml n Natronlauge, ergänzt mit Wasser auf 120—140 ml und kocht 20 min lang unter Ver-

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. USSR) **67**, 117 (1949).
[2] Chim. anal. **32**, 125 (1949).
[3] Diese Z. **110**, 321 (1937) und **117**, 161 (1939).
[4] SCHEFFER, F.: Landw. Vers.-Stat. **105**, 335 (1927).
[5] Z. physiol. Chem. **53**, 453 (1907); vgl. diese Z. **75**, 146 (1928).
[6] Biochem. Z. **104**, 15, 22 (1920); vgl. diese Z. **97**, 152 (1934).

meidung von Siedeverzug, um Ammoniak zu verjagen. Dann setzt man 20 ml n Salzsäure zu und titriert in der Hitze mit n Natronlauge gegen Phenolphthalein auf Schwachrosa. % $P_2O_5 = \frac{V}{P} \cdot 3{,}17$, worin V = ml zur Titration verbrauchte ml n Natronlauge, $P = g$ Einwaage. H. Zellner.

Zur Schnellbestimmung von Calciumcarbid in Schlacke verbrennt A. G. Bogdačenko[1] das beim Auflösen der Schlacken in verdünnten Säuren entwickelte Acetylen im Marsofen, absorbiert CO_2 in Lauge und bestimmt es nach gewöhnlicher Methode gasvolumetrisch. Die Apparatur zur Acetylenentwicklung besteht aus einem U-Rohr, in welchem an der Krümmung ein Dreiweghahn mit einem Stutzen eingesetzt ist. In den einen Schenkel des Rohres werden 10 ml warmer, mit Natriumnitrat gesättigter Salpetersäure (1 : 3) eingefüllt, in den anderen Schenkel werden 0,15 g feinzerkleinerte Schlacke auf einem Asbestfilter eingeführt. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt durch den Stutzen am Dreiweghahn. Das Sauerstoff-Acetylengemisch wird gewaschen und durch den Marsofen geleitet. Aus dem Volumen des gebildeten Kohlendioxyds wird der Carbidgehalt berechnet. A. Trofimow.

Die Bestimmung des Wachsgehaltes von Rohbaumwolle behandeln C. Lesslie, L. Hagan und J. D. Guthrie[2] im Hinblick auf die Beobachtungen von E. Knecht und G. H. Streat[3] sowie R. G. Fargher und L. Higginbotham[4], wonach höhere Wachswerte dann erhalten werden, wenn die Faserstruktur mit Salzsäure vor der Extraktion zerstört worden war. Durch Anwendung des Verfahrens von C. M. Conrad[5] (Extraktion mit Alkohol) auf Baumwollmuster, die vorher nicht behandelt wurden, ergab sich, daß die für die Erhöhung der Wachswerte nach HCl-Behandlung verantwortlichen Substanzen wasserlöslich sind. Deren Natur ist unbekannt. Es folgt daraus, daß Baumwolle vor der Wachsextraktion nicht mit HCl behandelt werden darf. H. Freytag.

Mit dem qualitativen und quantitativen Nachweis von Trikresylphosphat beschäftigt sich E. Tschirch[6].

Da ein spezifischer Nachweis nicht zur Verfügung steht[7], verseift man nach Mitchell[8] und Tschirch[9]. Neben der P_2O_5-Feststellung verwendet man die Diazoreaktion mit Nitranilin auf Phenole und Kresole, mit der man sich zumeist begnügen kann.

Zur quantitativen Bestimmung wurde bisher u. a. nach Verseifung mit äthylglykolischer Kalilauge und Wasserdampfdestillation P_2O_5 im Rückstand und Kresol im Destillat mittels Bromierung erfaßt. Neuerdings empfiehlt der Ver-

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **7**, 851 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 190 (1949).
[3] J. Soc. Dyers Colourists **39**, 73 (1923).
[4] Textile Inst. J. **18**, 283 (1927).
[5] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **16**, 745 (1944).
[6] Pharmaz. Zentralhalle Dtschld. **88**, 337 (1949).
[7] Vgl. jedoch Wurzschmitt, B.: diese Z. **129**, 233 (1949) (D. Ref.).
[8] Analyst **63**, 813 (1938).
[9] Chem. Ztg. **68**, 125 (1944).

fasser einen KJELDAHL-Aufschluß von 5 g Öl mit 10 ml 5%iger Kupfersulfatlösung, 40 ml konz. Schwefelsäure, etwas Bimssteinpulver sowie 20 ml Salpetersäure ($D = 1{,}4$) bei kleiner Flamme. Mit viermal 10 ml Salpetersäure wird die Behandlung bis zur Zerstörung der organischen Substanz wiederholt. Die abgekühlte klare Flüssigkeit verdünnt man vorsichtig, kocht zur Umwandlung von Pyrophosphorsäure und bringt auf 250 ml. Vom klaren Filtrat verwendet man 50 ml, setzt 50 ml Citratlösung, 25 ml 25%iges Ammoniak und 25 ml Magnesiamixtur hinzu und fällt in üblicher Weise $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ aus. Faktor für Trikresylphosphat: 1,4298. H. ZELLNER.

Die quantitative Bestimmung von Thiophenol, Diphenyldisulfid und Phenylthioacetat behandeln DONALD P. HARNISH und D. STANLEY TARBELL[1]. Um rasch aliquote Mengen einer Stammlösung zu erhalten, verwendeten die Verfasser ein Abfüllgerät, das aus einem Heber und einer mit ihm verbundenen Pumpenspritze besteht.

Thiophenol C_6H_5SH: Die Lösung in Äther, Benzol, tert.-Butylalkohol oder Chlorbenzol wird mit 0,02 n alkoholischer Jodlösung nach Zugabe einiger Tropfen Pyridin titriert. Als Endpunkt gilt das Auftreten der ersten braunen Färbung. Größte Abweichung der Einzelwerte vom Mittel: $\pm$ 0,5%.

Phenylthioacetat $C_6H_5SCOCH_3$: Etwa 10 ml (Überschuß) an 30%iger alkoholischer Kalilauge werden der Lösung zugesetzt, die man mit Methanol oder tert.-Butylalkohol homogenisiert, dann 20 min bei Raumtemperatur stehen läßt. Man säuert mit Eisessig an, gibt einige Tropfen Pyridin zu und titriert das durch Verseifung entstandene Thiophenol wie vorstehend angegeben. Abweichung: $\pm$ 1,4%.

Diphenyldisulfid $C_6H_5SSC_6H_5$: Man fügt der Lösung 3—5 ml Eisessig und einen großen Überschuß an Zn-Staub zu und läßt bei Raumtemperatur 16 Std stehen. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert, der Zn-Staub 2mal mit Äther gewaschen, und in den vereinigten organischen Schichten wird das entstandene Thiophenol titriert. Abweichung: $\pm$ 1,4%.

Benzylphenylsulfid $C_6H_5SCH_2C_6H_5$: Etwa 0,1 n Bromwasser wird im Überschuß der Lösung zugesetzt, mit ausreichend tert.-Butylalkohol zur Homogenisierung verdünnt und der Bromüberschuß jodometrisch bestimmt. Chlorbenzol als Lösungsmittel ist in diesem Falle ungeeignet. Der Vorgang entspricht dem Schema: $C_6H_5SCH_2C_6H_5 + Br_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5SOCH_2C_6H_5 + 2HBr$. Daß das Sulfoxyd Endprodukt dieser Umsetzung ist, konnte durch dessen Isolierung bewiesen werden. Abweichung: $\pm$ 2,2%.

Thiophenol in Gegenwart von wechselnden Mengen Diphenyldisulfid, Phenylthioacetat und Benzylphenylsulfid konnte mit einer Abweichung von $\pm$ 1,7% vom Mittel bestimmt werden. Phenylthioacetat in Gegenwart von Diphenyldisulfid und Benzylphenylsulfid wurde mit einer größten Abweichung von $\pm$ 1,1% titriert. H. FREYTAG.

Zur Bestimmung von anorganischen Nitraten in Sprengmitteln benutzen J. PEARSON und A. J. HOWARD[2] das polarographische Verfahren von I. M. KOLTHOFF, W. E. HARRIS und G. MATSUYAMA[3]. Die organischen Nitrokörper (Salpetersäureester) werden zunächst durch Extraktion entfernt.

---

[1] Analytic. Chemistry **21**, 968 (1949).

[2] Analyst (Lond.) **74**, 182 (1949).

[3] J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1782 (1944).

Man extrahiert 1000 g der gemahlenen Probe mit Tetrachlorkohlenstoff 6 Std lang in einem SOXHLET-Apparat, um Nitroglycerin usw. zu entfernen. Den Rückstand trocknet man bei 100—105° C und bringt ihn möglichst vollständig in einen trockenen, 150 ml fassenden Becher. Man fügt 50 ml kochenden Wassers zu, rührt kräftig um und filtriert möglichst rasch (die Verfasser benutzen das WHATMAN-Filter Nr. 41) in eine konische, 250 ml fassende Flasche, wobei man Nitrocellulose im Becher behält. Diese wäscht man wiederholt durch Umschwenken mit Wasser, das man durch das Filter abgießt. Man gebraucht im ganzen 150 ml Waschwasser. Man spült auch den Extraktionsapparat mit 30 ml kochendem Wasser aus und fügt dieses zum Filtrat. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, läßt auskrystallisieren und filtriert durch ein Filter der früheren Sorte in einen 200 ml-Meßkolben. Nach dem Waschen wird zur Marke aufgefüllt. 20 ml der Lösung pipettiert man in eine Abdampfschale, fügt 4 ml n Kalilauge zu und verdampft am Wasserbad zur Trockene. Den Rückstand spült man mit 20 ml Wasser in einen 50 ml-Meßkolben und titriert mit n Salzsäure und Methylorange als Indikator auf Rot. Nun fügt man 10 ml des Hilfselektrolyten bei, füllt mit Wasser zur Marke und polarographiert einen Teil der Lösung, nachdem man Stickstoff oder Wasserstoff hindurchgeleitet hat, zwischen — 0,75 und — 1,5 Volt unter Verwendung der Quecksilber-Tropfelektrode. Die Nitratmenge wird an Hand einer Eichkurve festgestellt, die man durch polarographische Analyse reiner Kaliumnitratlösungen erhält. Der Hilfselektrolyt enthält 0,5 m KCl, 0,05 m HCl und 0,001 m $UO_2(CH_3COO)_2$. Das Verfahren vereinfacht sich bei Fehlen von Nitroguanidin, dessen Zersetzung durch Alkalilauge dann fortfällt. Die polarographisch erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den gravimetrisch bestimmten. R. LANG.

Die Wasserbestimmung in Glykol, Glycerin und Gefrierschutzlösungen bewirken CH. B. JORDAN und V. O. HATCH[1] durch Zusatz von Butanol, das mit Wasser ein azeotropisches Gemisch bildet und durch Destillation abgetrennt werden kann.

In einem Rundkolben werden genau 100 ml des Musters zusammen mit genau 20 ml 1-Butanol und Siedesteinchen eingetragen. Ein Thermometer bis 300° ist bis 0,6 cm über der Flüssigkeitsoberfläche durch Schliffansatz eingeführt. Durch einen weiteren Schliff ist ein für Wasserbestimmung üblicher Aufsatz mit seitlichem graduierten Wassersack und 40 cm langem Kühler mit dem Rundkolben verbunden. Man erhitzt bis zu ruhigem Sieden. Von dem übergegangenen Wasser-Butanol-Gemisch zieht man von Zeit zu Zeit die Wasserschicht in einen Meßzylinder ab. Ist keine Wasserzunahme mehr festzustellen, so steigert man die Temperatur bis 2° unter dem Siedepunkt des Glykols, damit das gesamte Butanol übergetrieben wird. Es wird mit dem abgezogenen Wasser im Meßzylinder gesammelt und genau abgelesen. Durch öftere Zugabe von je 1 g wasserfreiem Kaliumcarbonat salzt man Butanol aus, bis keine Zunahme erfolgt, und liest ab; die Differenz ergibt den Wassergehalt in %. H. ZELLNER.

Für die chemische Bestimmung von DDT, die neben den biologischen Auswertungen von Insecticiden zunehmend an Bedeutung gewinnt, zählen B. BERCK und B. N. SMALLMAN[2] mehrere Verfahren auf. Zu beachten ist, daß DDT (2,2-bis (p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan) in Handelsprodukten mit verschiedener Konzentration, aber auch mit

[1] Analytic. Chemistry **22**, 177 (1950).
[2] Sci. Agricult. **29**, 53 (1949).

Isomeren vermischt vorkommt. Die einzelnen Reaktionen sind nicht immer spezifisch.

a) *Gravimetrisch.* DDT-Festsubstanz wird mit 75%igem Alkohol, der zuvor mit reinem DDT gesättigt wurde, in der Hitze gelöst und kalt umkrystallisiert; Schm. P. 106°. Die bei 80° getrockneten Krystalle werden gewogen.

b) *Volumetrisch.* Durch Hydrolyse mit Alkali wird aus DDT ein labiles Chloratom abgespalten, dabei entsteht 2,2-bis (p-chlorphenyl)1, 1-dichloräthylen (= DDX). Man titriert oder bestimmt elektrometrisch. Störungen durch andere gechlorte Beimengungen mit labilem Chlor und durch Schwefel sind zu beachten. Es ist zweckmäßig damit eine Bestimmung des Gesamtchlors zu verbinden, wozu mit metallischem Natrium in Benzol und mit Isopropanol als Katalysator reduziert und das aus 5 Chlor entstandene NaCl wie zuvor bestimmt wird. Man vergleicht das Verhältnis von labilem zu Gesamtchlor.

c) *Colorimetrisch.* 1. Sehr schnell und empfindlich ist die Reaktion, bei der DDT mit Xanthydrol in wasserfreiem Pyridin und festem KOH erhitzt wird. Die entstehende Rotfärbung hat ein Wellenlängenmaximum bei 520 mμ, das quantitativ ausgewertet wird. Es gilt für DDT und DDX.

2. Die Schechter-Haller-Methode[1] ist am spezifischsten. Man nitriert zum Tetranitroderivat. Dieses wird isoliert, in Benzol gelöst, mit methanolischem Na-Methylat versetzt. Die entstehende Blaufarbe mit dem Maximum bei 600 mμ ist proportional der Menge von p,p'-DDT. Ähnlich entsteht eine Violettrotfärbung mit Maximum bei 590 und 510mμ bei o,p'-DDT, das gut von p,p'-DDT unterschieden werden kann. DDX gibt keine Reaktion. Weitere Methoden im Original. H. Zellner.

Ein Verfahren zur Schnellbestimmung von radioaktivem Phosphor P^{32} in Pflanzenmaterial, und zwar in gelöstem Zustand, beschreibt C. McAuliffe[2]. Gegenüber dem üblichen Verfahren der Fällung als $Mg\,NH_4\,PO_4$ und Messung des zu einer einheitlichen Schicht ausgebreiteten Niederschlages bietet die neue Arbeitsweise erhebliche Vorteile, bei einer Ungenauigkeit von unter 1%.

Eine Einwaage mit einem P-Gehalt von 1—30 mg wird zur Zerstörung der organischen Substanz im Muffelofen 6 Std auf 500° erhitzt, nach dem Befeuchten mit 8 n Salpetersäure 15 min bei 400° nachgeglüht. Zur Entwässerung der Kieselsäure wird mit konz. Salzsäure behandelt. Der Trockenrückstand wird mit 2,5 ml 2 n Salpetersäure aufgenommen, mit heißem Wasser in einen 25 ml-Meßkolben übergespült und absitzen gelassen. Bei einer Aktivität vom Zählwert über 10000 verwendet man 10 ml 2 n Salpetersäure und verdünnt stärker. Den Gesamtphosphor bestimmt man nach der Molybdänvanadinmethode[3]. Zur Messung der Aktivität befestigt man einen Geiger-Zähler zentrisch in einer

[1] M, S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes, u. H. L. Haller: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 704 (1945).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1059 (1949).

[3] Kitson, R. E., und M. G. Mellon: Ind. Eng. Chem. Anal. **16**, 379 (1944); vgl. diese Z. **129**, 440 (1949).

Glasröhre, die ihn mit nur 1,5—2 mm Zwischenraum umschließt und etwa 9 cm Flüssigkeit faßt; der Silberbelag des GEIGER-Zählers muß von ihr bis über den oberen Rand bedeckt sein. Oben seitlich befindet sich an ihr ein Trichteransatz für den Zulauf und unten ein Ablauf, der zu einer Sammelflasche führt. Zur ständigen Apparatkontrolle benötigt man zwei Urannitrat-Standardlösungen (aus Uranylacetat durch Verglühen und Behandeln des Oxyds mit Salpetersäure); die Lösungen enthalten 24 bzw. 12 g U_3O_8/l, dazu gibt man 20 bzw. 35 g Na-Tartrat, um ähnliche Dichte und Selbstadsorption zu erhalten; der Komplex verhindert außerdem die bei reinen Uranlösungen stattfindende Adsorption an Glasoberflächen. Die erste Lösung hat einen Zählwert von rund 11000/min, die zweite die Hälfte davon. Der wirkliche Zählwert berechnet sich aus

$$C_0 = \frac{C}{1 - C\,T_d}; \qquad T_d = \frac{2\,C_1 - (C_2 + B)}{C_1\,(C_2 + B)}$$

worin C_0 = wahrer Z.-W., C = beobachteter Z.-W., T_d = Auslösungszeit, C_1 = beobachteter Z.-W. von niedrigem Uranstandard, C_2 = desgl. von höherem Uranstandard, B = Störspiegel. Für gute Genauigkeit sollen die Zählwerte 10000/min nicht überschreiten. Eine Beeinträchtigung durch natürliches radioaktives K^{40} ist meistens nicht zu befürchten; man kontrolliert mit dem Störspiegel bzw. beseitigt notfalls durch Veraschen der Substanz bei höherer Temperatur. Gutes viermaliges Durchspülen des Durchlaufgefäßes nach der Beobachtung beseitigt radioaktive Spuren an der Glasoberfläche. H. ZELLNER.

Zur Bestimmung von Pentosanen in Cellulose gibt P. H. TEUNISSEN eine Vereinfachung der TAPPI-Standard-Methode T 450 m 44 an[1]. Entsprechend einer älteren Vorschrift von W. GIERISCH[2] wird — im Gegensatz zur TAPPI-Methode — das Volumen und die Konzentration der zur Umsetzung der Pentosane in Furfurol dienenden Salzsäure während der Destillation nicht konstant gehalten. Vielmehr werden von den 210 bis 250 ml 12%iger Salzsäure jedes Ansatzes in 75 min 180 ml abdestilliert. Diese Destillat-Menge genügte, wie Versuche zeigten, zur quantitativen Erfassung des Furfurols. Untersuchungen an reiner Xxlose ergaben Übereinstimmung mit der TAPPI-Methode, die 300 ml Destillat verlangt. Wird das Furfurol titrimetrisch (mit Bromid-Bromat) bestimmt, so muß bei Substanzen, aus denen Oxymethylfurfurol entstehen kann, ein Korrekturfaktor benutzt werden. Für diesen wurde aus dem Vergleich von gravimetrischen Bestimmungen (mit Barbitursäure) und titrimetrischen bei Strohzellstoffen ein geringerer Wert gefunden, als er bei der TAPPI-Methode benutzt wird. HAAS.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 620 (1949).

[2] GIERISCH, W.: Cellulose-Chemie **6**, 61, 81 (1925).